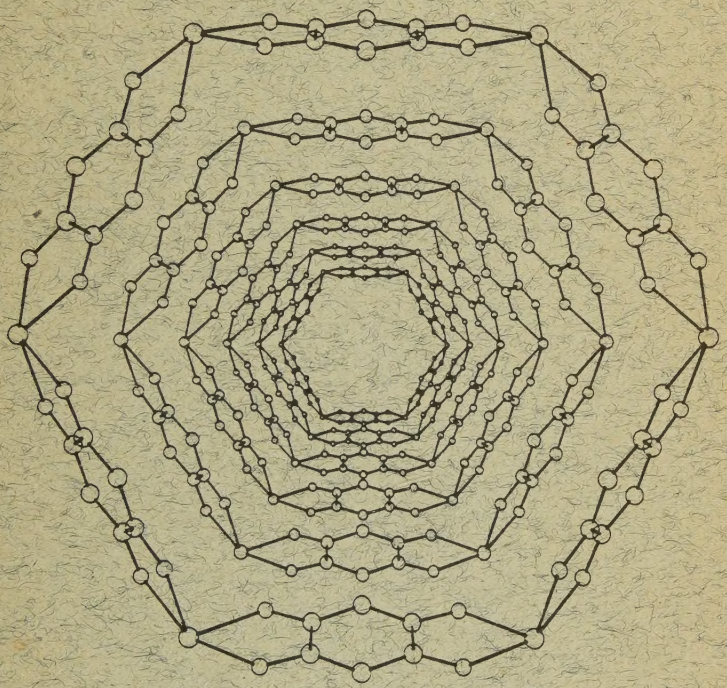
Über ein-, zwei- und dreidimensionale Koordinationspolymere von Übergangsmetallen



Eugen Riegler

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535722_0041

Über ein-, zwei- und dreidimensionale Koordinationspolymere von Übergangsmetallen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Eugen Riegler

aus

Donaueschingen

München

1979

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Oktober 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1975 bis März 1979 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Armin Weiß

durchgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer schulde ich für die zahlreichen, wertvollen Anregungen, die stete Bereitschaft zur Diskussion und seine freundliche Unterstützung aufrichtigen Dank.

Herrn Dr. H.O.Becker und Herrn Dr. H.A.Graf danke ich für die theoretische Einführung in die Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Dr. M.Kämper danke ich für die Mithilfe bei der Darstellung der Gasclathrate.

Mein Dank gilt auch Frl. dipl.chem. I.Baumgartner, Frl. cand.rer.nat. A.Zufall, Herrn dipl.chem. M.Zippel und den Herren cand.rer.nat. H.Merz und W.Rygol, die im Rahmen eines Fortgeschrittenenpraktikums am experimentellen Teil dieser Arbeit beteiligt waren.

Danken möchte ich ferner dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Erlaubnis die EDV-Anlagen TR440 und Cyber75 zu benutzen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A.	Inhaltsübersicht	1
B.	Einleitung und Problemstellung	10
C.	Quadratsäurekomplexe	17
C.1	Einleitung	17
C.2	Quadratsäurekomplexe mit Zn^{2+}	19
C.2.1	Das kubische $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$	19
C.2.1.1	Darstellung	19
C.2.1.2	Eigenschaften	20
	a) Analytische Daten	20
	b) Thermischer Abbau	22
	c) Das IR-Spektrum	27
	d) Die kristallographischen Daten	29
C.2.1.3	Strukturbestimmung	30
C.2.1.3.1	Messung der Intensitäten	30
C.2.1.3.2	Ermittlung der Lageparameter	30
C.2.1.4	Strukturbeschreibung	34
C.2.1.4.1	Die Koordination um die Zn-Atome	34
C.2.1.4.2	Die Struktur des $C_4O_4^{2-}$ Anions	36
C.2.1.4.3	Die Verknüpfung der Zn-O Quadratate zu einem dreidimensionalen Gerüst	38
C.2.1.4.4	Die Koordination der am Zn-Atom gebundenen H_2O-Moleküle	42
C.2.2	Das trikline $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$	45
C.2.2.1	Darstellung	45
C.2.2.2	Die kristallographischen Daten	45
C.2.2.3	Strukturbestimmung	47
C.2.2.3.1	Messung der Intensitäten	47
C.2.2.3.2	Ermittlung der Lageparameter	48
C.2.2.4	Strukturbeschreibung	50
C.2.2.4.1	Die Koordination um die Zn-Atome	50
C.2.2.4.2	Die Struktur des $C_4O_4^{2-}$ Anions	53
C.2.2.4.3	Die Verknüpfung zu einem dreidimensionale Gerüst	56

Seite

C.2.2.4.4 Koordination der im Zn-Oktaeder gebundenen H_2O-Moleküle 57

C.2.3 $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ 60

C.2.3.1 Darstellung guter Einkristalle 60

C.2.3.2 Der thermische Wasserabbau 61

C.2.3.3 Die kristallographischen Daten 64

C.2.3.4 Strukturbestimmung 66

C.2.3.4.1 Messung der Intensitäten 66

C.2.3.4.2 Ermittlung der Lageparameter 66

C.2.3.5 Strukturbeschreibung 73

C.2.3.5.1 Die Koordination der Zn-Atome 73

C.2.3.5.2 Die Bindungsverhältnisse im $C_4O_4^{2-}$ Ion 75

C.2.3.5.3 Die Verknüpfung der $Zn(H_2O)_4O_2$-Oktaeder zu Ketten der Zusammensetzung $(Zn(H_2O)_4(C_4O_4)_n$. 77

C.2.3.5.4 Die Anordnung der Ketten untereinander 78

C.2.3.5.5 Vorschlag für die Vernetzung der einzelnen Ketten über Wasserstoffbrücken 81

C.3 Quadratsäurekomplexe mit Ni^{2+} und Mn^{2+} 84

C.3.1 $(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ 84

C.3.1.1 Darstellung von Einkristallen 84

C.3.1.2 Strukturbeschreibung 87

C.3.1.2.1 Die Koordination um die Ni- Atome 87

C.3.1.2.2 Das Quadratatanion 88

C.3.1.2.2 Die Struktur des $(H_2O)_6$-Oktaeders 90

C.3.2 $(MnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ 91

C.3.2.1 Darstellung von Einkristallen 91

C.3.2.2 Strukturbeschreibung 94

C.3.2.2.1 Die Koordination um die Mn-Atome 94

C.3.2.2.2 Die Bindungsverhältnisse im $C_4O_4^{2-}$ Anion 96

C.3.2.2.3 Die Koordination der im Mn-Oktaeder gebundenen Wassermoleküle 99

C.2.4 $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$ 101

C.2.4.1 Darstellung der Verbindung 101

C.2.4.2 Der thermische Wasserabbau 101

C.2.4.3 Die kristallographischen Daten 106

C.5 Einschlußverbindungen 109

C.5.1 Einleitung 109

C.5.2 Zur Frage der Existenz der leeren Käfige ... 112

C.5.3 Die wasserfreien Käfige 113

C.5.4 Käfige $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ mit Gastmolekülen 115

Seite

C.5.4.1	Einschlußverbindungen mit in Wasser schwerlöslichen Gastmolekülen	115
C.5.4.2	Einschlußverbindungen mit wasserlöslichen Gastmolekülen	121
C.5.4.3	Käfigeinschlußverbindungen mit Gasen	128
C.5.5	Der thermische Abbau	131
C.5.6	Die IR - Spektren	134
C.5.7	Massenspektroskopische Untersuchungen an den Clathraten	135
C.5.8	Ausblick	137
D.	Komplexe mit 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon	138
D.1	Einleitung	138
D.2	$Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$	143
D.2.1	Darstellung von Einkristallen	143
D.2.2	Die kristallographischen Daten	143
D.2.3	Strukturbestimmung	145
D.2.3.1	Messung der Intensitäten	145
D.2.3.2	Die Ermittlung der Lageparameter	145
D.2.4	Strukturbeschreibung	148
D.2.4.1	Die Koordinationspolyeder um die Mn-Atome	148
D.2.4.2	Das $C_6H_2O_4^{2-}$ Anion	150
D.2.4.3	Die Verknüpfung der Mn-O Polyeder zu einem zweidimensionalen, hexagonalen Netz	152
D.2.4.4	Die Koordination der Na^+-Ionen und die erste Hydrathülle	154
D.2.4.5	Die zweite Hydrathülle	156
D.2.4.6	Die dritte Wasserhülle	158
D.3	$Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24\ H_2O$	160
D.3.1	Darstellung	160
D.3.2	Strukturbeschreibung und Diskussion	161
E.	$Ce(C_6Cl_2O_4)_2\cdot 6H_2O$	166
E.1	Darstellung	167
E.2	Kristallographische Daten	168
E.3	Strukturbestimmung	169
E.3.1	Messung der Intensitäten	169
E.3.2	Bestimmung der Lageparameter	169
E.4	Strukturbeschreibung	174
E.4.1	Die Koordination der Ce-Atome	174
E.4.2	Das Chloranilation	180

Seite

E.4.3 Die Verknüpfung der Ce-Atome zu einem dreidimensionalen Gerüst mit großen Hohlräumen 185

E.4.4 Die Anordnung der H_2O-Moleküle 187

E.4.5 Vergleich mit dem $NaLa(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ 188

E.4.6 Nachweis der unterschiedlichen Wasserbindung durch den thermischen Wasserabbau 190

F. Anhang 193

F.1 Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen 193

F.1.1 Bestimmung der Symmetrien und der Achsen der Elementarzelle 193

F.1.2 Formeleinheiten pro Elementarzelle 195

F.1.3 Bestimmung der relativen Intensitäten 195

F.1.4 Absorptionskorrektur 195

F.1.5 Lorentzfaktor 196

F.1.6 Polarisationsfaktor 196

F.1.7 Die relativen Intensitäten 197

F.2 Strukturbestimmung 197

F.2.1 Pattersonsynthese 197

F.2.2 Fouriersynthese 199

F.2.3 Differenzfouriersynthesen 200

F.2.4 Die Verfeinerung der Lageparameter und der Temperaturfaktoren 200

F.2.5 R - Faktoren 201

F.3 Pulverdiagramme der in dieser Arbeit strukturell aufgeklärten Verbindungen 202

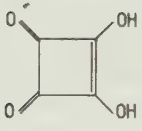
F.4 Liste der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien 207

F.5 Tabellen mit beobachteten und berechneten Strukturfaktoren..... 208

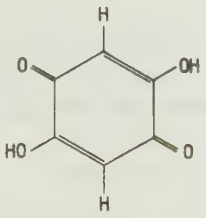
F.6 Literaturverzeichnis 256

A. Inhaltsübersicht

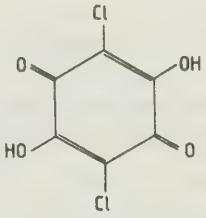
In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe mehrzähniger Liganden ein-, zwei- und dreidimensionale Koordinationspolymere hergestellt und durch eine vollständige röntgenographische Strukturbestimmung charakterisiert. Die Verbindungen haben zum Teil interessante Eigenschaften wie z.B. die Fähigkeit zum Ionenaustausch oder die Befähigung zur Bildung von Käfigeinschlußverbindungen. Diese Eigenschaften wurden näher untersucht. Als mehrzähnige Liganden wurden die Quadratsäure (I), das 2,5 Dihydroxy-p-benzochinon (II) und die Chloranilsäure (III) eingesetzt:



(I)



(II)



(III)

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Das $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ wurde mit Hilfe der Gelkristallisation in Form gut ausgebildeter würfeliger Einkristalle dargestellt. Die Verbindung kristallisiert kubisch in der Raumgruppe Pn3n - O_h^2 mit einer Elementarkantenlänge von a = 1626 pm und 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe von 512 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem R - Wert von R = 0.037 verfeinert. Die Verbindung bildet eine weitmaschige Käfigstruktur $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$. In den Hohlräumen sind die Essigsäure und ein weiteres Wassermolekül eingeschlossen.

   Innerhalb des Käfiggerüsts sind die Zn-Atome von 4 Sauerstoffatomen vier verschiedener Quadratatanionen umgeben. Zwei H_2O-

Moleküle vervollständigen durch Besetzung transständiger Spitzen eine oktaedrische Koordination um das Metallatom.

Die Strukturbestimmung bestätigt den im Prinzip richtigen Ansatz von Habenschuss und Gerstein (1). Diese Autoren hatten allerdings versucht die Verbindung mit nur 1/8 des tatsächlichen Volumens zu beschreiben. Darüberhinaus hatten sie die in den Käfigen eingeschlossenen Moleküle analytisch nicht richtig erkannt.

2. Bei Gegenwart hoher KBr-Konzentrationen bildet sich aus wässeriger Lösung anstelle des kubischen Zn-Quadratats eine trikline Modifikation, deren Zusammensetzung innerhalb der Fehlergrenzen sich nicht von der der kubischen unterscheidet. Die Gitterdimensionen betragen:

$$a = 815.0 \text{ pm} \quad \alpha = 91.25^{\circ}$$
$$b = 815.0 \text{ pm} \quad \beta = 91.25^{\circ}$$
$$c = 815.0 \text{ pm} \quad \gamma = 88.78^{\circ}$$

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ - C_i^1 mit 3 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur wurde mit Hilfe von 3545 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem R - Wert von R = 0.044 verfeinert.

Auch in der triklinen Modifikation liegt eine Käfigstruktur vor; im Gegensatz zur kubischen Form sind hier die Quadratatanionen gegenüberliegender Käfigwände jedoch nicht gegeneinander verdreht.

3. Bei niedriger Temperatur erhält man aus wässeriger Lösung eine wasserreiche Form der Zusammensetzung $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$, die monoklin in der Raumgruppe Cc - C_s^4 kristallisiert. Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 901.3 \text{ pm}$$
$$b = 1333.6 \text{ pm} \quad \beta = 99.33^{\circ}$$
$$c = 674.6 \text{ pm}$$

Die Struktur dieser Form wurde mit Hilfe von 2639 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem R - Wert von R = 0.061 verfeinert.

Im Gegensatz zur kubischen bzw. triklinen Form mit Käfigstruktur liegen in der wasserreicheren Modifikation eindimensional unendliche Kettenmoleküle der Zusammensetzung $(Zn(H_2O)_4C_4O_4)_n$ (Abb. 1) vor.

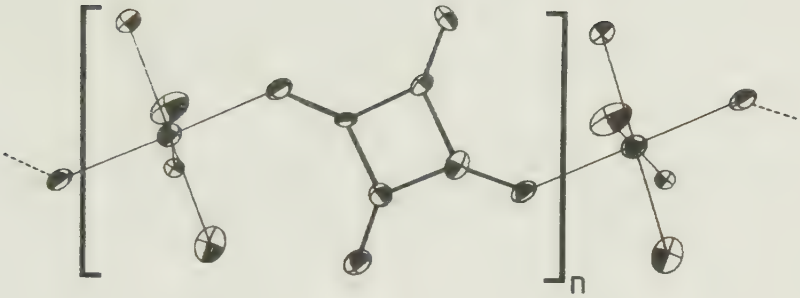


Abb. 1 $(Zn(H_2O)_4C_4O_4)_n$ - Kette

Die Ketten selbst liegen parallel zur [001] Ebene und verlaufen diagonal. Die Ketten benachbarter Ebenen liegen im Winkel von 68° zueinander gekreuzt, verlaufen also abwechselnd in Richtung [110] und [1$\bar{1}$0] . Zwischen den einzelnen Ketten werden Wasserstoffbrücken von den H_2O-Molekülen zu den Sauerstoffatomen benachbarter Ketten wirksam.

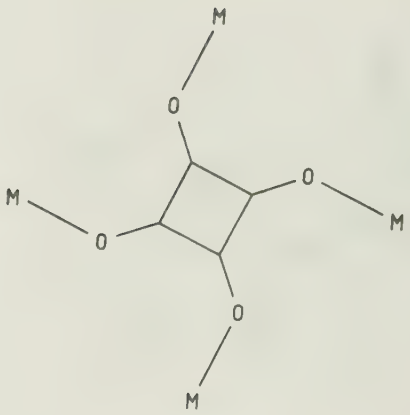
4. Aus stark Na^+-reicher Lösungen wurde ein plättchenförmiges Zn-Quadratat der Zusammensetzung $Na_2\ Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin, die Gitterdimensionen betragen:

$$a = 696.9 \text{ pm}$$
$$b = 2565.6 \text{ pm} \quad \beta = 114.15^\circ$$
$$c = 846.4 \text{ pm}$$

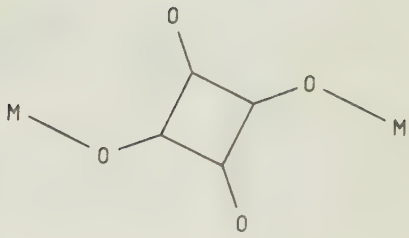
Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten.
Wegen einer stark ausgeprägten Fehlordnung im Kristall konnte die Struktur dieser Verbindung nicht bestimmt werden.

Im thermischen Wasserabbau sind 2 kristallographisch verschiedene H_2O-Moleküle erkennbar: Während die eine H_2O-Gruppe (4 H_2O) bereits bei T = 100°C freigesetzt wird, werden die übrigen 2 H_2O Moleküle in einem Temperaturbereich bei T = 140° - 160°C abgegeben.

5. Das Quadratatanion betätigt sich den Metallatomen gegenüber als einzähniger Ligand, der entweder an 4 (IV) oder an 2 (V) Metallatomen gebunden ist.



(IV)



(V)

Die C-C Bindungen innerhalb des Viererringes sind gleich lang (146 pm). Die 4 C-O Bindungen sind im Falle (IV) gleich lang (123 pm bzw. 126 pm), im Falle (V) diagonal verschieden (127 pm bzw. 125 pm). Die 4 C- und die 4 O-Atome liegen in allen Fällen nur annähernd in einer Ebene.

6. Die kubische Käfigstruktur wurde auch bei den entsprechenden Quadratatkomplexen mit Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} und Ni^{2+} gefunden.

   Die trikline Form wurde außer beim Zn^{2+} auch mit Mn^{2+} und Fe^{2+} erhalten.

   Die Kettenstruktur mit dem höheren Wassergehalt wurde bisher nur mit Zn^{2+}, Co^{2+} und Ni^{2+} nachgewiesen.

7. Alle hier beschriebenen Quadratat-Käfigstrukturen bilden mit einer Vielzahl von Gasen und anderen kleinen Molekülen geeigneter Größe Käfigeinschlußverbindungen. Die größten Moleküle, die im Rahmen dieser Arbeit eingeschlossen werden konnten, besaßen ein mittleres Molekülvolumen von $1.6 \cdot 10^8$ pm^3 (CCl_4, $(CH_3)_3COH$, $(CH_3)_3CCN$).

   Die dargestellten Clathrate wurden röntgenographisch, analytisch, IR - spektroskopisch, massenspektroskopisch sowie über den thermischen Abbau charakterisiert. Die Zusammensetzung der Einschluß-

verbindungen mit den Zn-Quadratatkäfigen ist in der folgenden Tabelle (Tab. 1) aufgeführt.

Tab. 1 $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ - Einschlußverbindungen

Eingeschlossene Moleküle	Molvolumen[1] 10^2 pm^3	Zahl der eingeschlossenen Moleküle pro $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ - Käfig
Xenon	0.610[2]	1.0 Xe
Stickstoff	0.270[3]	1.0 N_2
Kohlendioxid	0.468[4]	1.0 CO_2
Schwefeldioxid	0.729[5]	1.0 SO_2
Methanol	0.699	1.0 CH_3OH
Nitromethan	0.896	1.0 CH_3NO_2
Acetonitril	0.874	1.0 CH_3CN
Methylenchlorid	1.056	1.0 CH_2Cl_2
Chloroform	1.337	1.0 $CHCl_3$
Tetrachlorkohlenstoff	1.602	0.8 $CCl_4 \cdot 2H_2O$
Äthanol	0.964	1.0 C_2H_5OH
Essigsäure	0.950	1.0 $CH_3COOH \cdot H_2O$
Glykol	0.926	1.0 $HOCH_2CH_2OH$
i - Propanol	1.276	1.0 $(CH_3)_2CHOH \cdot H_2O$
Aceton	1.224	1.0 $(CH_3)_2CO \cdot H_2O$
t - Butanol	1.564	0.8 $(CH_3)_3COH \cdot H_2O$
Butandiol(1,4)	1.471	0.75 $HO(CH_2)_4OH$
THF	1.347	1.0 $(CH_2)_4O \cdot H_2O$
Dioxan	1.421	1.0 $(CH_2)_4O_2 \cdot H_2O$
Benzol	1.471	0.6 C_6H_6
Pivalonitril	1.820	0.5 $(CH_3)_3CCN$

1) Aus den Dichten der flüssigen Phasen berechnet (2)
2) Molvolumen des festen Xenons
3) Molvolumen des flüssigen N_2 bei T = -200°C
4) Molvolumen des festen CO_2 bei T = -79°C
5) Molvolumen des flüssigen SO_2 bei T -8°C

In der Tabelle 2 sind Einschlußverbindungen mit anderen M-Quadratateten aufgeführt. Das Ni-Quadratat nimmt in dieser Reihe eine Sonderstellung ein, da hier in der Regel die Käfigstruktur mit der kettenförmigen Phase verunreinigt war.

Tabelle 2

$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ - Einschlußverbindungen

Eingeschlossene Moleküle	Molvolumen[+] 10^8 pm^3	Zahl der eingeschlossenen Moleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ - Käfig					
		Käfige mit M =					
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Nitromethan	0.896	1.0 CH_3NO_2	1.0 CH_3NO_2	1.0 CH_3NO_2	1.0 CH_3NO_2	1.0 CH_3NO_2	1.0 CH_3NO_2
Acetonitril	0.874	1.0 CH_3CN	0.6 $CH_3CN \cdot H_2O$	1.0 CH_3CN	1.0 CH_3CN		1.0 CH_3CN
Chloroform	1.337	1.0 $CHCl_3$	1.0 $CHCl_3$	1.0 $CHCl_3$	1.0 $CHCl_3$		1.0 $CHCl_3$
Essigsäure	0.950	1.0 $CH_3COOH \cdot H_2O$	1.0 $CH_3COOH \cdot H_2O$	1.0 $CH_3COOH \cdot H_2O$	1.0 $CH_3COOH \cdot H_2O$		1.0 $CH_3COOH \cdot H_2O$
i - Propanol	1.276	1.0 $(CH_3)_2CHOH \cdot H_2O$	1.0 $(CH_3)_2CHOH \cdot H_2O$	1.0 $(CH_3)_2CHOH \cdot H_2O$	1.0 $(CH_3)_2CHOH \cdot H_2O$		1.0 $(CH_3)_2CHOH \cdot H_2O$
Aceton	1.224	1.0 $(CH_3)_2CO$	1.0 $(CH_3)_2CO$	1.0 $(CH_3)_2CO \cdot H_2O$	1.0 $(CH_3)_2CO \cdot H_2O$		1.0 $(CH_3)_2CO \cdot H_2O$

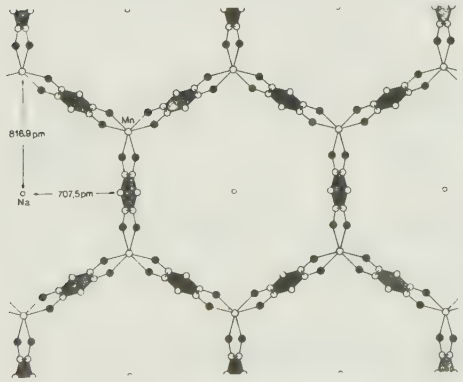
+) Aus den Dichten der flüssigen Phasen berechnet (2)

Die Clathrate sind thermisch sehr stabil. So setzt z.B. die Freisetzung des eingeschlossenen Xe nach Aussage des Massenspektrums bei 10^{-2} Torr erst bei T = 60°C ein.

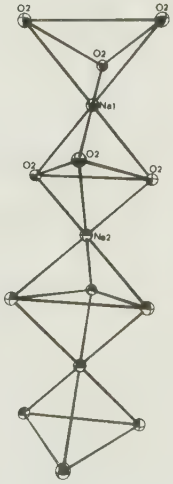
8. Durch Gelkristallisation (Kieselgel) wurde aus dem Na-Salz des 2,5 Dihydroxy-p-benzochinons beim Eindiffundieren von Mn^{2+}-Ionen die Verbindung $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24H_2O$ erhalten. Sie kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P\bar{3}1m - D_{3d}^1$ und enthält eine Formeleinheit pro Elementarzelle.

   Die Struktur dieser Verbindung wurde mit Hilfe 415 symmetrieunabhängiger Reflexe bestimmt und bis zu einem R - Wert von R = 0.053 verfeinert.

   In der Verbindung liegen weitmaschige zweidimensionale anionische Netze der Zusammensetzung $[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]_n^{2n-}$ (VI) vor. Die negative Schichtladung wird durch Na^+-Ionen kompensiert. Die Na^+-Ionen sind oktaedrisch von 6 H_2O-Molekülen umgeben. Benachbarte Oktaeder haben eine Fläche (= $3H_2O$-Moleküle gemeinsam, was zu $[Na(H_2O)_3]_n^{n+}$ Ketten (VII) in Richtung der c-Achse mit ungewöhnlich kurzen Na-Na Abständen führt.



(VI)



(VII)

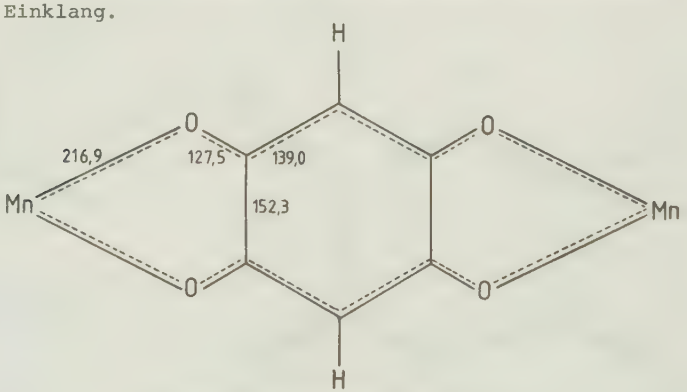
Um diese kationischen $[Na(H_2O)_3]_n^{n+}$-Ketten ist eine zweite Wasserhülle in einer H-Brückenstruktur angeordnet. Weitere H_2O-Moleküle bilden Wasserstoffbrücken zwischen den Dioxidobenzochinonmolekülen benachbarter Schichten aus.

9. Die Verbindung $Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24H_2O$ ist mit der entsprechenden Mn-Verbindung isotyp. Die Gitterdimensionen sind nur geringfügig verschieden:

$Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24H_2O$	$Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24H_2O$
a = 1415.0 pm	a = 1444.5 pm
c = 656.5 pm	c = 647.4 pm

Interessant ist, daß in der Cd-Verbindung das Sechsecknetz im Vergleich zur Mn-Verbindung leicht gedehnt, der Abstand der parallelen Netze übereinander aber leicht verkürzt ist. Die Struktur wurde mit Hilfe von 495 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem R - Wert von R = 0.037 verfeinert.

10. Das Dioxobenzochinatanion ist innerhalb der Fehlergrenzen planar gebaut und besteht aus zwei Trimethinoxonolsystemen, die über 2 lange C-C Einfachbindungen miteinander verknüpft sind. Die Bindungsabstände stehen mit der mesomeren Grenzstruktur (VIII) im Einklang.



(Die Zahlen geben die Bindungsabstände in pm an)

(VIII)

11. Mit dem Dianion der Chloranilsäure wurde über die Gelkristallisation der Ce(IV) Komplex $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ hergestellt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc - C_s^4

und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterdimensionen betragen:

$$a = 1388.7 \text{ pm}$$
$$b = 1145.5 \text{ pm} \quad \beta = 95.0^{\circ}$$
$$c = 1279.3 \text{ pm}$$

Die Struktur wurde mit Hilfe von 3227 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem R - Wert von R = 0.033 gelöst.

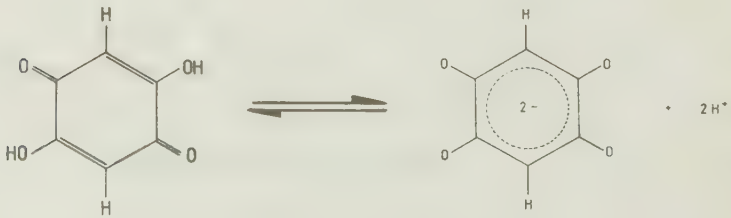
In dieser Verbindung liegt eine weitmaschige Raumnetzstruktur vor, die von großen mit H_2O gefüllten Kanälen durchzogen ist. Das Gerüst ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem Gerüst $[La(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]^-$ in der Verbindung $NaLa(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (3). In beiden sind die strukturell verschiedenen Wasser auch durch den thermischen Abbau unterscheidbar: Die 4 in dem Käfig gebundenen Moleküle werden ohne Zusammenbruch des Gerüsts bereits bei T = 87°C abgegeben. Die beiden zum Gerüst gehörenden H_2O-Moleküle werden erst bei T = 150°C abgespalten.

B. Einleitung und Problemstellung

Die Literatur über Komplexverbindungen ist sehr umfangreich. Besonders intensiv sind bisher die Verbindungen mit nur wenigen Metallatomen im Komplex (vorzugsweise 1 - 8) untersucht worden. Gesicherte Kenntnisse über hochmolekulare, vielkernige Komplexe sind dagegen noch spärlich. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die hochmolekularen Verbindungen schwerlöslich sind und sehr schlecht kristallisieren. Infolge der geringen Teilchengröße wird die abweichende Stöchiometrie der Teilchenoberfläche nicht mehr vernachlässigbar. Die analytisch ermittelte Zusammensetzung hängt daher von der spezifischen Oberfläche ab. Dies hat dazu geführt, daß man in der Literatur häufig die Bemerkung findet:" sehr feinteilige (amorphe) Niederschläge mit wechselnder Zusammensetzung" (4).

Aufgabe dieser Arbeit war es, mit bifunktionellen Liganden gezielt hochmolekulare Metallkomplexe herzustellen. Mit derartigen Liganden müßte man mit bestimmten Metallionen ein-, zwei- und dreidimensionale Polymere (Ketten, Schichten, Käfige und Kanäle) erhalten. Als geeignete Liganden wurden für die vorliegende Arbeit die Quadratsäure, das 2,5 Dihydroxy-p-benzochinon und die Chloranilsäure ausgewählt. Allen ist gemeinsam, daß durch Abdissoziieren der beiden aciden Protonen Dianionen entstehen, die als bifunktionelle Chelatliganden fungieren könnten.

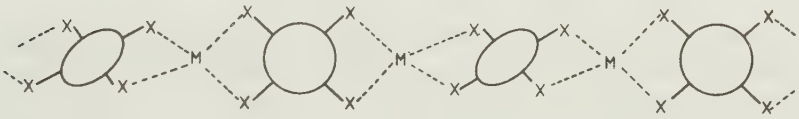
z.B.:



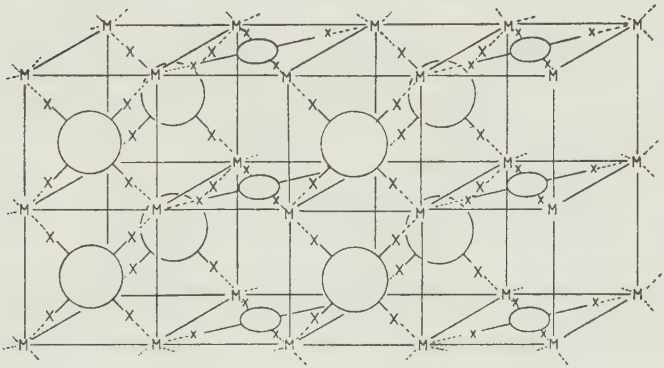
Als Koordinationszentren sollten die Kationen der 3d-Reihe in der Oxidationsstufe +2 und +3, sowie das Ce^{4+} als besonders hochgeladenes Zentralatom eingesetzt werden.

Je nach Größe und Ladung des Kations könnten sich dabei unterschiedliche Polymerstrukturen ausbilden:

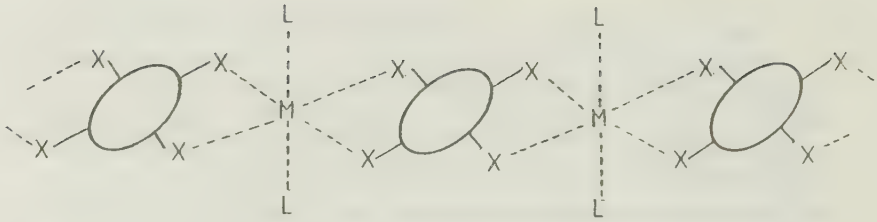
1. Besitzt das Zentralatom eine tetraedrische Sauerstoffkoordination, so kann kann bei einem Metall (M) / Ligand (L) Verhältnis von M:L = 1:1 entweder
   a) eine Chelatkette



   oder b) eine weiträumige Gerüststruktur entstehen, wenn der Ligand das Zentralatom einzähnig komplexiert:

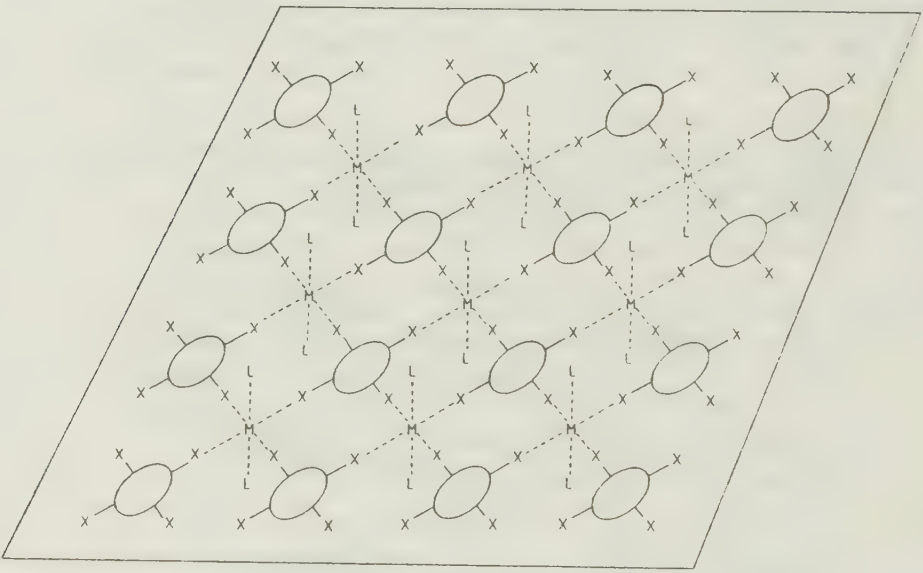


2. Besitzt das Zentralatom eine oktaedrische Sauerstoffkoordination, so kann man
   A. bei einem Verhältnis M:L = 1:1
      z.B. a) eine Kette erhalten, wenn der Ligand chelatartig angeordnet ist:

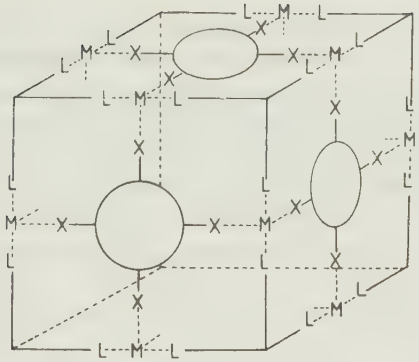


b) betätigt sich der Ligand einzähnig, so erhält man entweder

α) eine weitmaschige Schichtstruktur:



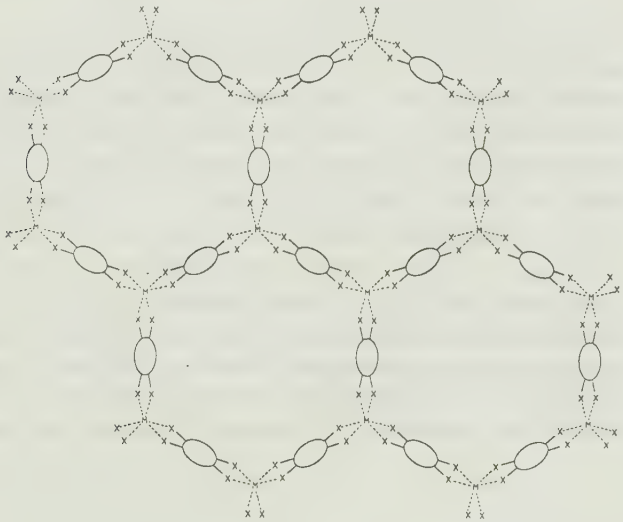
oder β) eine weiträumige Gerüststruktur:



In allen Fällen können die verbliebenen freien Stellen am Oktaeder durch polare einzähnige Liganden (L = H_2O, NH_3 usw.) besetzt werden. Beansprucht der Ligand jeweils nur zwei Koordinationsstellen am Polyeder, so sollten bei chelatartiger Betätigung nur zweikernige Komplexe entstehen, bei Betätigung als einzähniger Ligand Kettenstrukturen. Je nachdem welche Koordinationsstellen besetzt werden, sind unterschiedliche Isomere (Zick-Zack-Ketten, gewellte Schichten) möglich. Je nach Ladung des Kations können in allen Fällen neutrale (M^{2+}) oder kationische (M^{3+}) Verbände entstehen.

B. Bei einem Verhältnis M:L = 1:1.5 können

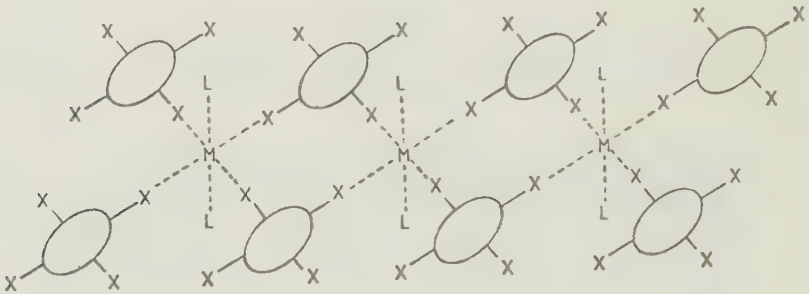
a) zweidimensionale Chelatstrukturen entstehen, die aus Sechseck-Maschen gebildet werden:



Je nach Ladung des Kations kann diese Schicht negativ (M^{2+}), neutral (M^{3+}) oder positiv (M^{4+}) geladen sein.

b) betätigt sich der Ligand einzähnig, so sind auch komplizierte dreidimensionale Gerüststrukturen möglich.

3) bei einem M/L = 1:2 erhält man eine Kette, wenn der Ligand das Zentralatom einzähnig komplexiert:



4) Bei höher koordinierenden Kationen (KZ = 8, 10) wird die mögliche Vielfalt noch erheblich größer.

Bei so komplizierten ein-, zwei- oder dreidimensionalen Strukturen können leicht Strukturdefekte eingebaut werden. Es ist daher verständlich, daß in vielen Fällen , in denen solche Verbindungen hergestellt wurden, extrem feinteilige, schwer charakterisierbare Proben entstanden. In dieser Hinsicht liegt ein Vergleich mit den organischen Polymeren (Kunststoffe) nahe.

Zur Bildung gut geordneter hochmolekularer Strukturen ist eine sorgfältige Kontrolle der Keimbildung und ein sehr langsames Phasenwachstum eine notwendige Grundvoraussetzung. Beide Postulate setzen besondere präparative Methoden voraus.Um sie zu erfüllen wurde in der vorliegenden Arbeit die Gelkristallisation eingesetzt:

Diese Methode eignet sich besonders gut für schwerlösliche, polymere Verbindungen. Ihr Prinzip beruht darauf, daß eine Reaktionskomponente (hier in der Regel der Ligand) in ein Gel eingebettet ist. Die andere Komponente (das M-Salz) wird in Form einer wässerigen Lösung darübergeschichtet. Beide Reaktionspartner können sich nicht durch Konvektion mischen, sondern nur über Diffusion zueinander gelangen. Im allgemeinen diffundiert das M-Salz ra-

scher in das Gel hinein als der Ligand aus diesem heraus. Die gewünschte Phase entsteht daher meist im Gel. Wenn ein zu weitmaschiges Gel verwendet wird, bildet sich die feste Phase häufig im Bereich der Grenzfläche aus. Da man im Gel stationär sehr niedrige Konzentrationen einstellen kann, kann eine schnelle und unkontrollierte Keimbildung verhindert werden. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit wird größer als die Diffusionsgeschwindigkeit, so daß die Kristalle weiter wachsen und keine neuen gebildet werden. Als Gel wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich wässeriges Kieselgel verwendet. Andere gebräuchliche Gele sind (5):

Agar - Agar / Wasser

Methylcellulose / Wasser

Al - Stearat
Al - Oleat
Al - Naphtalat
} in Kohlewasserstoffen

Cellulosenitrat / Alkohol

Al - Hydroxid
Fe - Hydroxid
} H_2O + geeignete Elektrolyte wie $MgCl_2$, $MgSO_4$, KCl

Kieselgel / Methanol

Kieselgel / Äthanol

Pectin / Wasser

Oft kann man bei der Gelkristallisation das Phänomen der Liesegang'schen Ringe beobachten: Ausgehend von der Grenzfläche des Gels wird der Abstand dieser Ringe mit zunehmender Diffusionsstrecke größer. Gleichzeitig werden die Ringe auch breiter und die Kristallgröße nimmt innerhalb der einzelnen Ringe zu. Gut ausgebildete, für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle entstehen im allgemeinen erst nach Diffusionsstrecken, bei denen sich die einzelnen Ringe in einzeln verteilte Kristallite aufzulösen beginnen.

Die Kristallite selbst müssen gegen einen äußeren Widerstand, nämlich das Gel wachsen. Die hierbei auftretenden Kräfte sind im Kieselgel sehr groß. Hier muß der Kristall ab einer bestimmten Größe

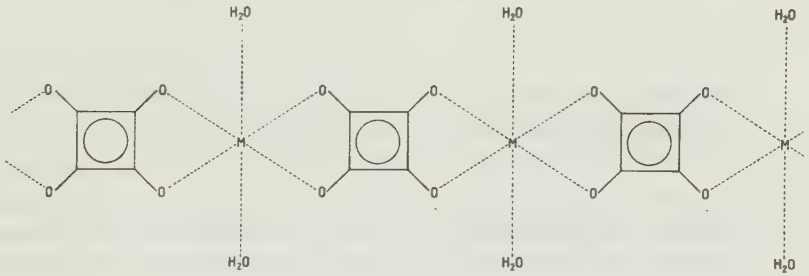
Si-O Bindungen sprengen um weiter wachsen zu können. Dies führt dazu, daß die entstehenden Kristalle nicht spannungsfrei wachsen. Häufig findet man in solchen Fällen unter dem Polarisationsmikroskop typische Spannungsbilder.

C. Quadratsäurekomplexe

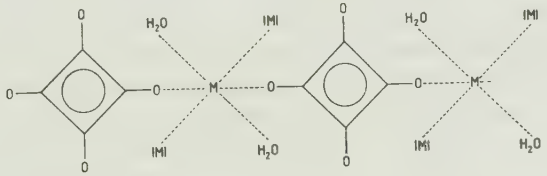
C.1 Einleitung

Die Quadratsäure ist eine starke zweibasige Säure (pK_1 = 0.54, pK_2 = 3.48) (6). Ihr komplexchemisches Verhalten ist bisher nur sehr wenig untersucht worden:

West und Niu (7) berichten über die Darstellung von Metall(II)- und Metall(III)-Verbindungen, die die Zusammensetzung $M^{2+}(C_4O_4)\cdot 2H_2O$ bzw. $M^{3+}(C_4O_4)OH\cdot H_2O$ besitzen. (M^{2+} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; M^{3+} = Al, Cr, Fe). Sie vermuteten bei diesen Verbindungen Kettenpolymere, in denen ein Quadratatanion 2 verschiedene Metallionen binden sollte, wodurch diese eine quadratisch planare Umgebung erhielten. Zwei H_2O-Moleküle sollten durch Besetzung der Oktaederspitzen die oktaedrische Koordination des Zentralatoms vervollständigen:



Tatsächlich haben Oojen et al. (8) bei der Strukturuntersuchung des $NiC_4O_4\cdot 2H_2O\cdot 2C_3H_4N_2$ (Imidazol) auch ein Kettenpolymer entdeckt, allerdings ist darin das Zentralatom mit 2 verschiedenen Quadratatanionen einzähnig koordiniert. Die $2H_2O$-Moleküle und die 2 Imidazole vervollständigen die oktaedrische Koordination des Zn-Atoms. Die Quadratsäure komplexiert hier also nicht chelatförmig:



(IMI = IMIDAZOL)

Ein dreidimensionales Strukturmodell haben Gerstein und Habenschuss (1) auf Grund einer röntgenographischen Untersuchung am $NiC_4O_4 \cdot 2H_2O$ vorgeschlagen. Die Strukturuntersuchung wurde nicht zu Ende durchgeführt, da die erhaltenen Kriställchen angeblich verzwillingt waren. Wie die im nächsten Kapitel beschriebenen eigenen Versuche zeigen, haben sie allerdings wahrscheinlich in einer zu kleinen kubischen Zelle gearbeitet, so daß sie über einen guten Strukturvorschlag nicht hinauskamen. Im übrigen war ihr Präparat analytisch nicht vollständig charakterisiert.

Tsuchiya et al. (9) beschrieben das $(Cr(NH_3)_6)(Al(C_4O_4)_3)$, eine Verbindung, die beim Erhitzen auf 180°C NH_3 abgibt und in das $CrAl(C_4O_4)_3$ übergeht.

W.Beck und F.Götzfried (10) beschrieben das Verhalten der Quadratsäure gegenüber Pt(O) Verbindungen. Das Pt(O) greift das Quadratsäuremolekül an der Doppelbindung an und bildet einen Olefinkomplex, der sich beim Erhitzen zum Dihydroxyplatinacyclopentandion öffnet.

Diesselben Autoren beschreiben auch Übergangskomplexe mit dem Tetrathioquadratat $C_4S_4^{2-}$ (11). Das $C_4S_4^{2-}$ fungiert hier als Bischelatligand. Die Polymere der d^8-Metallkomplexe des $C_4S_4^{2-}$ (Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}) zeigen Halbleitereigenschaften.

Ziel der eigenen Arbeiten war es, mit Hilfe röntgenographischer Strukturuntersuchungen die Natur der hochmolekularen Übergangsmetallquadratatkomplexen eindeutig festzulegen. Eine solche Untersuchung sollte gleichzeitig mit Hilfe der Bindungslängen und Valenzwinkel genauere Aussagen über die Natur des Quadratatanions zulassen. Bisher lagen nur detallierte Untersuchungen über die freie Quadratsäure (12) und über das Dikaliumsalz (13) vor. Einzelheiten werden in den späteren Kapiteln mit den eigenen Resultaten diskutiert.

C.2 Quadratsäurekomplexe mit Zn^{2+}

Bei der genaueren Untersuchung stellte sich heraus, daß mit einem und demselben Kation je nach den experimentellen Bedingungen Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung oder gleicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Struktur gewonnen werden können. Besonders deutlich zeigt sich diese Mannigfaltigkeit bei den Zn-Komplexen. Hier wurden folgende 4 verschiedene Verbindungen in Form von guten Einkristallen dargestellt und näher untersucht:

a) $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ in einer kubischen und einer triklinen Modifikation
b) $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ als monokline Verbindung
c) das Natrium-haltige $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$

C.2.1 Das kubische $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

C.2.1.1 Darstellung

a) Durch Gelkristallisation

Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden über die Gelkristallisation mit Kieselgel als Basis erhalten: Zu einem Gemisch von 12 ml 1m Essigsäure und 3 ml einer 0.1m $Na_2C_4O_4$ Lösung werden unter Rühren 2.5 ml einer 2m $Na_2H_2SiO_4$ Lösung zugetropft, und das Gemisch in ein Reagenzglas (Ø = 16 mm, 160 mm Länge) gefüllt. Nach 24h ist das Gel vollständig geliert. Das Gel wird nun mit 3 ml einer 0.1m $Zn(NO_3)_2$ Lösung überschichtet. Im Verlaufe von 3 Wochen wachsen im Gel kleine, farblose Würfel mit Kantenlängen bis zu 0.6 mm heran.

Nachdem die gewünschte Kristallgröße erreicht war, wurde das Gel mit einem Glasstab und unter Einspritzen von Wasser vorsichtig mechanisch zerstört, so daß die Kristalle unversehrt blieben. Die Mischung wurde in ein Becherglas überführt, und das Gel noch weiter zerteilt. Auf Grund des geringeren spezifischen Gewichts sammelte sich das Gel an der Wasseroberfläche, während die schwereren Kristalle zum Boden sanken. Nach Abdekantieren des Gels wurden die Kristalle abfiltriert und an der Luft getrocknet. Da das Gel nicht quantitativ abgetrennt werden konnte, mußten

die für die Analysen bestimmten Kristalle unter der Stereolupe vom restlichen Gel manuell aussortiert werden.

b) aus wässeriger Lösung:

In einen 2l Erlenmeyerkolben werden 3.42 g (0.03mol) $H_2C_4O_4$ eingewogen und mit 60 ml 1n NaOH neutralisiert. Die Lösung wird mit 540 ml H_2O auf 600 ml verdünnt und bis zum Sieden erhitzt, wobei sich die Quadratatsäure löst. Dann wird die Lösung mit 600 ml einer 1n Essigsäure versetzt und nochmals zum Sieden gebracht. Unterdessen werden 7.84g(0.03mol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 600 ml H_2O gelöst und ebenfalls zum Sieden gebracht. Beide Lösungen werden nun siedend zusammengegeben, wobei kein Niederschlag entstehen darf. Der Kolben wird daraufhin mit einem Gummistopfen verschlossen und in einen Trockenschrank mit T = 80°C gestellt. Im Verlaufe von 24h wachsen in der Lösung Würfel mit einer Größe bis zu 0.8 mm heran. Die entstandenen Kristalle werden nach Abkühlen der Lösung in einen Glasfiltertigel geschwemmt, abgenutscht und an der Luft getrocknet.

Die Ausbeute betrug 53%. Diese läßt sich durch weiteres Einengen der Mutterlauge bis auf 90% erhöhen.

C.2.1.2 Eigenschaften

a) Analytische Daten

Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

Zn:	27.80%	(ber. 27.32%)
C :	23.25%	(ber. 23.39%)
H :	2.40%	(ber. 2.51%)

Die Dichte der Verbindung wurde an einem Einkristall in einem Cyclohexan/Bromoform Gemisch zu 2.12 g/cm^3 bestimmt.

Wie spätere Untersuchungen über das $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ gezeigt haben (vgl. Kapitel Einschlußverbindungen), hängt die Löslichkeit sehr stark von der Natur der Moleküle ab, die bei der Darstellung miteingeschlossen werden. Vernachlässigt man diese Moleküle, so ergibt sich für das Reaktionsschema

$$Zn^{2+} + C_4O_4^{2-} + 2H_2O \longrightarrow ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$$

als Löslichkeitsprodukt in wässeriger Lösung:

$$[Zn^{2+}][C_4O_4^{2-}] = K$$

Die Konzentration der in Lösung vorhandenen $[C_4O_4^{2-}]$-Ionen hängt vom pH-Wert ab. Da die zweite Dissoziationsstufe der Quadratsäure einen pK = 3.5 hat, wird die Konzentration $[C_4O_4^{2-}]$ bei pH = 3.5 genau 0.5 $[C_{ges}]$:

$$[C_{ges}] = ([HC_4O_4^-] + [C_4O_4^{2-}])$$

Für das Löslichkeitsprodukt ergibt sich somit:

$$[Zn^{2+}][C_{ges}] \cdot 0.5 = K$$

Im einzelnen wurden die Ausgangskonzentrationen an Zn^{2+}-Ionen und C_{ges} vorgegeben, und der pH-Wert mit der Essigsäure eingestellt. Nach Einstellung des Lösungsgleichgewichts wurde die Menge des Bodenkörpers bestimmt. Durch Differenzbildung ergaben sich die Gleichgewichtskonzentrationen an $[Zn^{2+}]$und $[C_{ges}]$. Um möglichst viele Daten zu erhalten, wurden in den Mutterlaugen die Zn-Konzentrationen durch Zugabe von Zn-Salz oder die Konzentrationen aller Reaktionspartner durch Einengen auf definierte Volumina verändert. Nach Abscheiden des Bodenkörpers wurden wiederum die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet.

Wie die Werte in der Tabelle 3 zeigen, streut das hierzu ermittelte Löslichkeitsprodukt relativ wenig. Es beträgt
$\bar{K} = 5.02(\pm 1.4) \cdot 10^{-5}$ $(mol/ltr)^2$.

Tabelle 3

Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes

Ausgangslösung		Endlösung		Bodenkörper	K
mol/ltr		mol/ltr		mmol	10^{-5} (mol/ltr)^2
Zn^{2+}	C_{ges}	Zn^{2+}	C_{ges}	$(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$	
0.0167	0.0167	0.0093	0.0093	2.5	4.3
0.0167	0.0167	0.0095	0.0095	2.4	4.5
0.0167	0.0167	0.0091	0.0091	2.5	4.2
0.0172	0.0095	0.0147	0.0147	0.8	5.1
0.0280	0.0070	0.0269	0.0059	0.7	7.9
0.0131	0.0095	0.0109	0.0073	0.7	7.9
0.0202	0.0073	0.0195	0.0066	0.1	6.3
0.0150	0.0150	0.0094	0.0094	1.8	4.4
0.0174	0.0094	0.0157	0.0077	0.6	6.0
0.0260	0.0077	0.0220	0.0039	1.3	4.2
0.0129	0.0091	0.0110	0.0072	1.2	3.9
0.0167	0.0167	0.0088	0.0088	2.9	3.8
0.0167	0.0167	0.0087	0.0087	2.6	4.0
0.0124	0.0087	0.0108	0.0071	0.9	3.8
Der Mittelwert beträgt $\bar{K} = 5.02\ (\pm 1.4) \cdot 10^{-5}$ (mol/ltr)^2					

b) Thermischer Abbau des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

Um Informationen über die Bindung des Wassers und der Essigsäure zu erhalten, wurde ein thermischer Abbau durchgeführt. Dazu wurden Proben (200.4 - 201.9 mg) im Trockenschrank in kleinen Temperaturschritten erhitzt (max. 25°C), und die Gewichtsabnahme verfolgt. Bei jeder Temperatur wurde jeweils Gewichtskonstanz abgewartet, die in der Regel nach 24h eintrat. Die Mittelwerte der erhaltenen Meßreihen sind in Tabelle 4 und in Abbildung 2 dargestellt. Die Gewichtsprozente sind auf die Einwaage bezogen.

Tabelle 4

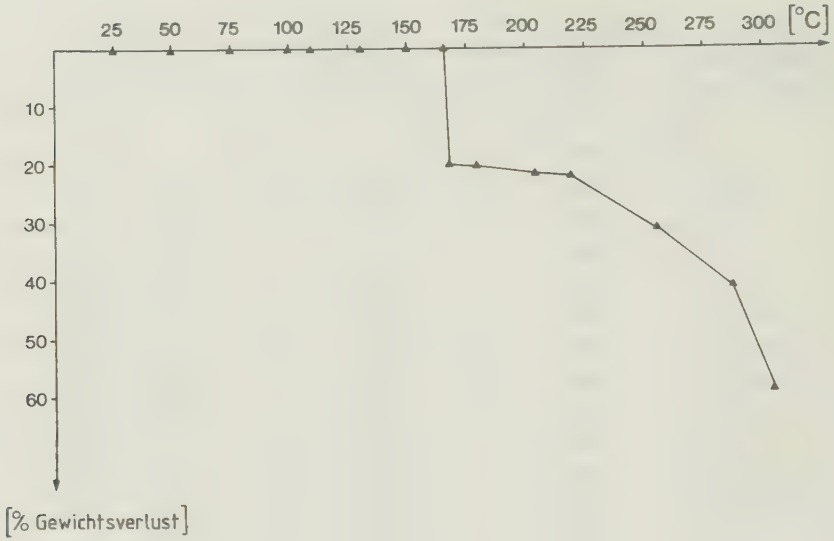
Thermischer Abbau des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

Temperatur (in Grad)	Gewicht der Probe (in mg)	Gewichts-verlust (mg)	Gewichts-verlust (%)
25	201.2		
50	200.6	0.6	0.30
75	201.0	0.2	0.10
100	200.7	0.5	0.25
110	200.5	0.7	0.35
130	200.5	0.7	0.35
150	200.4	0.8	0.40
166	200.2	1.0	0.50
167	163.0	38.2	18.99
180	160.3	40.9	20.33
205	158.4	42.8	21.27
220	157.2	44.0	21.87
256	136.9	64.3	31.96
276	117.7	83.5	41.49
305	71.6	129.6	64.41

Zwischen Raumtemperatur und 50°C beträgt der Gewichtsverlust maximal 0.3%. Zwischen 50°C und 150°C erfolgt keine weitere Gewichtsabnahme. Ebenso beträgt auch bei 166°C die gesamte Gewichtsabnahme nur 0.5%. Erst bei 167°C wird ein starker Gewichtsverlust von 19% beobachtet. Diese Gewichtsabnahme ist etwas größer als für die Abgabe des gesamten Wassers berechnet wird (17.5%, Tabelle 5). Man muß daher annehmen, daß auch Essigsäure mitabgegeben wird. Da sich in der Abbaukurve zwischen 167°C und 180°C wieder ein sehr flacher Verlauf ergibt (Abbildung 2), liegt die Annahme nahe, daß bei dem ersten Sprung 4 H_2O-Moleküle und ein Essigsäuremolekül entfernt werden. Pro Zn-Atom bleiben demnach ein H_2O-Molekül gebunden (Tabelle 5). Dieses Restwasser wird auch bei 220°C nicht restlos entfernt.

Abb. 2

Thermischer Abbau des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$



Tab. 5

Theoretische Gewichtsänderungen beim thermischen Abbau des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

Molekulargewicht: 718.11	
ausgebautes Molekül	erwarteter Gewichtsverlust (%)
1 H_2O	2.51
3 H_2O	7.53
6 H_2O	15.06
7 H_2O	17.57
1 CH_3COOH	8.36
Gesamtgewichtsverlust: ($7H_2O$ + 1 CH_3COOH) = 25.93%	

Tabelle 6

d-Werte (pm) der verschiedenen Produkte des thermischen Abbaus von $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH$

Ausgangspräparat		Abbautemperatur			ZnO	
25°C		166°C	180°C	300°C		
(hkl)	d(pm)	d(pm)	d(pm)	d(pm)	d(pm)	(hkl)
(200)	813	813	813			
			656			
(220)	576	576	576			
			508			
(222)	470	470	470			
			461			
(400)	406	406	406			
(420)	364	364				
			342			
(422)	332	332				
			327			
			317			
(440)	288	288	288	280	281	(100)
(600)	271	271	271			
(620)	257	257	257	259	260	(002)
			251			
(622)	245	245	245	247	248	(101)
			239			
			237			
(632)	232	232				
			225			
(642)	218	218	217			
			207			
(800)	203	203	203	190	191	(102)

Bei 256°C wird dann die Gewichtsabnahme wesentlich größer als dem Gehalt an H_2O und Essigsäure entspricht. Hier muß eine thermische Zersetzung einsetzen, als deren Effekt reines ZnO gebildet wird. (Gewichtsverlust$_{exp.}$: 64.2%, Gew.verl.$_{theor}$: 66.1%). Damit stimmt auch überein, daß das Abbauprodukt gelblich gefärbt ist. Die Verfärbung setzt allerdings bereits bei T = 220°C ein.

Um zu einer weitergehenden Deutung des Abbaus zu kommen, wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Bis 166°C wird keine Änderung in den Pulveraufnahmen beobachtet (Tabelle 6). Die Röntgenaufnahme einer bei 180°C getrockneten Probe zeigt dagegen zum Teil neue Interferenzen, die dem wasserfreien ZnC_4O_4 entsprechen. Dies ergibt sich unter anderem aus dem Vergleich mit dem Röntgendiagramm, das man aus dem thermischen Wasserabbau von $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ erhält. Dieses Röntgendiagramm ist eindeutig dem ZnC_4O_4 zuzuordnen (vgl. Tab. 20 S. 63). Verwunderlich ist, daß neben dem wasserfreien Präparat die Käfigstruktur noch herauf bis 250°C zu beobachten ist. Man sollte erwarten, daß die Wasserabspaltung nach Erreichen einer kritischen Temperatur in der gesamten Probe erfolgt und nicht nur in einem Teil davon. Das scheinbar widersprüchliche Verhalten könnte mit den speziellen Eigenschaften der Käfigstruktur zusammenhängen, die sie auch zur Bildung von Clathraten befähigen (vgl. Kapitel: Einschlußverbindungen). Es könnte sein, daß bei der vollständigen Entwässerung in geringem Maße auch niedermolekulare Zersetzungsprodukte entstehen, welche die Gerüststruktur stabilisieren. Hinweise darauf finden sich in den thermischen Abbaukurven verschiedener Clathrate (vgl.S. 132 ; so wird das eingeschlossene Chloroform bereits bei 138°C aus den Käfigen ausgebaut, während eingeschlossenes t-Butanol erst bei 210°C ausgelagert wird.

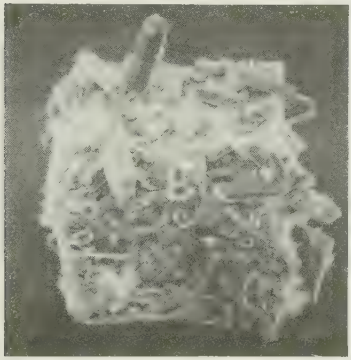
Bei noch höherer Temperatur verschwinden beide Quadratat-Phasen; man erhält das Diagramm des reinen ZnO. Die Röntgenaufnahmen stehen somit im Einklang mit dem experimentell bestimmten Wasserverlust.

Befeuchtet man eine bis 180°C getrocknete Probe, so kann man ein eine Gewichtsaufnahme bis fast zum Gewicht des $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ beobachten. Die Röntgenaufnahmen zeigen jedoch eine dritte Phase,

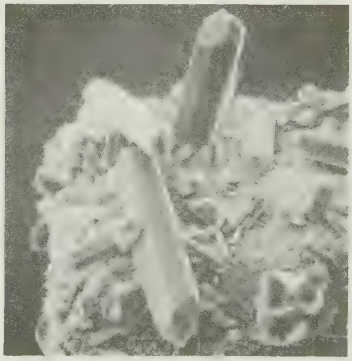
die dem $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ entspricht. Die Struktur dieser Verbindung wird in einem eigenen Kapitel beschrieben. Sie kristallisiert stäbchenförmig. Auf den Würfeloberflächen einer so behandelten Probe kann man unter dem Elektronenmikroskop deutlich diese stäbchenförmigen Kristalle sehen (Abbildung 3).

Abb.3

Rasterelektronenmikrokopaufnahmen einer getrockneten und wiederbefeuchteten Probe



(80 x vergrößert)



(140 x vergrößert)

Ihre Entstehung läßt sich dadurch erklären, daß beim thermischen Abbau die gesamte Essigsäure ausgelagert wird. Beim Bewässern wird die Probe an der Oberfläche angelöst. Während des Trocknens kristallisiert nun die stäbchenförmige wasserreiche Phase aus, da die H_2O-Moleküle offensichtlich nicht ausreichen die Hohlräume zu stabilisieren. (vgl.S.112,Kapitel: Zur Frage der Existenz der leeren Käfige).

c) Das IR-Spektrum

Im IR-Spektrum des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ werden folgende Banden (cm^{-1}) beobachtet:

3240, 2908, 2235, 1761, 1718, 1524, 1167, 1103, 661, 445, 421, 384, 258).

Charakteristisch für das Spektrum sind die Banden bei 3240 cm^{-1} und 1524 cm^{-1}, die sich über einen größeren Bereich erstrecken (3000 - 3500 cm^{-1} bzw. 1350 - 1700 cm^{-1}). Sie sind den O-H Valenz-

schwingungen des Wassers (3240 cm^{-1}) bzw. C-O Streckschwingungen (1524 cm^{-1}) des Quadratatanions zuzuordnen. Zwei weitere Banden verursacht das Anion bei 1103 cm^{-1} sowie 1167 cm^{-1} (C-C Streckschwingungen). Letztere verursacht einen schwachen Oberton bei 2235 cm^{-1}. Die Banden, die vom $C_4O_4^{2-}$ Ion herrühren, entsprechen denen, die West im $K_2C_4O_4$ (14) und im $MC_4O_4 \cdot 2H_2O$ (6) gefunden hat. Habenschuss, der das Spektrum des $NiC_4O_4 \cdot 2H_2O$ noch einmal untersuchte, findet die Bande bei 1167cm^{-1} nicht (15). In Tabelle 7 sind die beobachteten IR-Banden des $C_4O_4^{2-}$ Anions bei verschiedenen Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle 7

Beobachtete IR-Banden (cm^{-1}) des $C_4O_4^{2-}$ Anions bei verschiedenen Verbindungen

$K_2C_4O_4 \cdot H_2O$	$NiC_4O_4 \cdot 2H_2O$		$NiC_4O_4 \cdot 2H_2O \cdot 2C_3H_2N_2$	$ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$	$ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$
(West (14))	(West (8))	(Habenschuss (15))	(Oojen (7))	(diese Arbeit)	(diese Arbeit)
259			243	258	
1530 (st,sb)	1520 (st,sb)	1520 (st,sb)	1480 (st,sb)	1524 (st,sb)	1540 (st,sb)
1090 (ss,st)	1105 (ss,st)	1105 (ss,st)	1100 (st)	1105 (ss,st)	1105 (ss,st)
	1150				
2200 (sw)	2235 (sw)	2235 (sw)		2230 (sw)	2235 (sw)

(sw: schwach, st: stark, sb: sehr breit, ss: sehr scharf)

Die Absorptionen bei 2908, 1761 und 1718 cm^{-1} können dem eingebauten Essigsäuremolekül zugeordnet werden (Lit.: 2940, 1751, 1718 cm^{-1}). Auffallend ist, daß die C-H Schwingungen zu tieferen und die C-O Schwingung bei 1751 zu höheren Frequenzen hin verschoben sind.

Die Absorptionen im tieferen Frequenzbereich sind schwieriger zu deuten: Während die Bande bei 258 cm^{-1} auf eine out of plane Schwingung der C-O Gruppe zurückzuführen ist, könnten die anderen bei 661, 445 und 421 cm^{-1} Zn-O Schwingungen zuzuordnen sein (vgl. Zn-Acetylacetonat, $K_2(Zn(C_2O_4)_2) \cdot 2H_2O$ (16)).

d) Die kristallographischen Daten

Die kristallograpischen Daten der Verbindung wurden aus Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen abgeleitet. Zusätzlich verfeinert wurden sie mit Hilfe eines automatischen Einkristalldiffraktometers (AED) der Fa. Siemens. Die Elementarzelle ist kubisch, die Achsenlänge a beträgt:

$$a = 1626.0 \quad (0.4) \text{ pm}$$

Systematische Auslöschungen wurden für hkO : $h + k = 2n$ ↻
und hhl : $l = 2n$ ↻

beobachtet. Diese ergeben die Raumgruppe Pn3n - O_h^2 . In Tab. 8 sind die kristallographischen Daten der Verbindung zusammengefaßt. Die relevanten Pulverdaten sind entsprechend des Schemas einer ASTM - Karte in der Tabelle 85 im Anhang zusammengestellt.

Tabelle 8

Kristalldaten von $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

Molekulargewicht	:	718.11
Kristallform	:	Würfel
Auslöschungsgesetze	:	hkO $h + k = 2n$ ↻ hhl $l = 2n$ ↻
Raumgruppe	:	Pn3n - O_h^2
Gitterkonstanten	:	$a = 1626.0 \ (0.4)$ pm
Elementarzellenvolumen	:	$V_{EZ} = 4298.9 \cdot 10^9 \text{pm}^3$
Formeln pro Elementarzelle	:	$z = 8$
Experimentelle Dichte	:	$\varrho_{ex} = 2.12 \text{ g/cm}^3$
Röntgenographische Dichte	:	$\varrho_{rö} = 2.21 \text{ g/cm}^3$
Linearar Schwächungskoeffizient	:	$\mu = 32.98 \text{ cm}^{-1}$ (MoK_α)
Zahl der gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexe	:	512
Zahl der variablen Parameter	:	51
Richtigkeitsquotiente	:	$R = 0.091$ $R_w = 0.052$ $R_G = 0.037$

C.2.1.3 Strukturbestimmung

C.2.1.3.1 Messung der Intensitäten und Bestimmung der F_o-Werte

Die für die Strukturberechnung nötigen Daten wurden mit einem Würfelchen, das eine Kantenlänge von 0.2 mm besaß, gesammelt. Der Kristall war hierbei in einem Markröhrchen aus Lindemannglas eingeschmolzen. Mit MoK_α -Strahlung wurden 3440 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel von $\vartheta = 44^o$ vermessen. Von diesen waren 519 symmetrieunabhängig , ihr interner R-Wert betrug 0.024. 39 Reflexe mit $F_o \leq 2.5\sigma_{F_o}$ wurden als nicht beobachtet eingestuft und bei der Strukturuntersuchung nicht mitberücksichtigt. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde wegen des geringen linearen Schwächungskoeffizienten ($\mu = 32.98\ cm^{-1}$) nicht durchgeführt.

C.2.1.3.2 Ermittlung der Lageparameter

Bei der Ermittlung der Lageparameter wurde wie folgt vorgegangen: Da z (Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle) = 8 beträgt, mußten insgesamt 24 Zn-Atome in der Elementarzelle untergebracht werden. Dazu standen in der Raumgruppe Pn3n (17) folgende Punktlagekombinationen zur Verfügung:

a) 2a + 6b + 16f
b) 8c + 16f
c) 12d + 12e
d) 24g
e) 24h

Die Lageparameter der Zn-Atome lassen sich über die Pattersonsynthese (Tab. 9) ermitteln. In ihr findet man für die Zn - Zn Vektoren folgende Peaks:

0	0	1/2
1/2	0	1/2
1/2	1/2	1/2
0	1/4	3/4
1/2	1/4	1/4

Da nun die Pattersonvektoren (u, v, w) die realen Koordinaten (x, y, z) in der Form von

$$x_1 - x_2 = u \qquad x_1 + x_2 = a$$
$$y_1 - y_2 = v \qquad y_1 + y_2 = b$$
$$z_1 - z_2 = w \qquad z_1 + z_2 = c \quad \text{enthalten,}$$

können die (x, y, z) Parameter der Zn-Atome nur die Beträge 0, 1/4, 1/2, 3/4 besitzen, da andernfalls Pattersonpeaks ≠ 0, 1/4 usw. auftreten müßten.

Tabelle 9

Auszug aus der Pattersonsynthese für $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$

PATTERSON MAP 1 FOR ZNC4O4 * 2 H2O (KUBISCH)

MAXIMUM = 999.10, MINIMUM = -68.09

MULTIPLIED BY .5774 (SCAN 3)

	ATOM		HEIGHT	X/A	Y/B	Z/C	S.U.F.	MOLECULE		ELEVATION
1	O	1	999.	.0000	-.0000	1.0000	.0104	0		0.00
2	O	2	999.	.0000	1.0000	.0000	** .000	FROM	1	
3	O	3	882.	0.0000	-.0000	.5000	.0313	0		0.00
4	O	4	882.	.0000	1.0000	.5000	** .000	FROM	3	
5	O	5	882.	.0000	.5000	.0000	** .000	FROM	3	
6	O	6	882.	.5000	.0000	.0000	** .000	FROM	3	
7	O	7	882.	.5000	1.0000	.0000	** .000	FROM	3	
8	O	8	821.	.5000	0.0000	.5000	.0313	0		0.00
9	O	9	821.	.5000	1.0000	.5000	** .000	FROM	8	
10	O	10	821.	.0000	.5000	.5000	** .000	FROM	8	
11	O	11	821.	.5000	.5000	.0000	** .000	FROM	8	
12	O	12	794.	.5000	.5000	.5000	.0104	0		0.00
13	O	13	485.	0.0000	.7502	.2498	.1250	0		0.00
14	O	14	485.	.2498	.0000	.2498	** .000	FROM	13	
15	O	15	485.	.2498	1.0000	.2498	** .000	FROM	13	
16	O	16	485.	.2498	.7502	.5000	** .000	FROM	13	
17	O	17	485.	.2498	.2498	-.0000	** .000	FROM	13	
18	O	18	485.	.0000	.2498	.2498	** .000	FROM	13	
19	O	19	462.	.5000	.7501	.2499	.1250	0		0.00
20	O	20	462.	.2499	.7501	.5000	** .000	FROM	19	
21	O	21	462.	.2499	.5000	.2499	** .000	FROM	19	
22	O	22	462.	.5000	.2499	.2499	** .000	FROM	19	
23	O	23	462.	.2499	.2499	.5000	** .000	FROM	19	

Von dieser Voraussetzung ausgehend lassen sich die oben angeführten Punktlagen auf zwei reduzieren:

a) 12d + 12e (mit x = 1/4)

b) 24h (mit x = 1/4)

Die anderen Kombinationen entarten mit den oben aufgeführten Parametern zu Punktlagen niederer Zähligkeit, so daß auf ihnen die

die 24 Zn-Atome nicht mehr untergebracht werden können.

Mit beiden Möglichkeiten wurde nun eine Differenzfouriersynthese gerechnet:

R - Wert für a): 0.42
R - Wert für b) 0.36

Sie gaben die Lageparameter der Sauerstoffatome wieder. Da man aber nur bei b) eine regelmäßige oktaedrische Koordination der Zn-Atome durch die O-Atome erhielt, wurde Möglichkeit a) fallengelassen. Mit mehreren hintereinander geschalteten Differenzfouriersynthesen konnten die übrigen Atomlagen mit Ausnahme derer der Wasserstoffatome und derjenigen der im Käfig eingebauten Moleküle ermittelt werden. Der abschließende R_G-Wert betrug R_G = 0.037. 4 Reflexe ((002), (022), (022), (024)), die von der Extinktion besonders betroffen schienen, wurden bei den letzten Verfeinerungszyklen weggelassen. Die so erhaltenen Positionsparameter und ihre anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 10 zusammengefaßt, die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren in Tabelle 91 (Anhang).

Die abschließende Differenzfouriersynthese war nur noch geringfügig gewellt. Das Maximum der Elektronendichte lag bei $1{,}15 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3, das Minimum bei $-0.98 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3.

Tabelle 10

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für das $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ (kubisch)
(in der unteren Zeile ist jeweils die Standardabweichung angegeben)

ATOM		X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
ZN	24 h	.2485 .0001	.2485 .0001	0.0000 0.0000	.5000 0.0000	.0184 .0009	.0137 .0005	.0137 .0005	-.0008 .0012	-.0008 .0008	.0008 .0008
O1	48 i	.1309 .0004	.0517 .0004	.2380 .0004	1.0000 0.0000	.0039 .0047	.0225 .0043	.0461 .0054	-.0004 .0033	.0047 .0029	-.0078 .0030
O2	48 i	.0492 .0004	.3699 .0004	.2540 .0004	1.0000 0.0000	.0194 .0043	.0187 .0052	.0559 .0061	-.0021 .0038	-.0077 .0036	-.0003 .0032
C1	48 i	.0594 .0006	.0226 .0007	.2328 .0007	1.0000 0.0000	.0435 .0091	.0297 .0094	.0250 .0067	-.0067 .0042	.0001 .0044	-.0064 .0058
C2	48 i	.0231 .0005	.4406 .0005	.2508 .0006	1.0000 0.0000	.0186 .0076	.0044 .0060	.0172 .0054	.0010 .0044	-.0113 .0042	-.0058 .0030
H2O	48 i	.2861 .0004	.1142 .0003	.2049 .0004	1.0000 0.0000	.0191 .0044	.0160 .0026	.0389 .0050	.0071 .0031	-.0009 .0022	-.0079 .0029

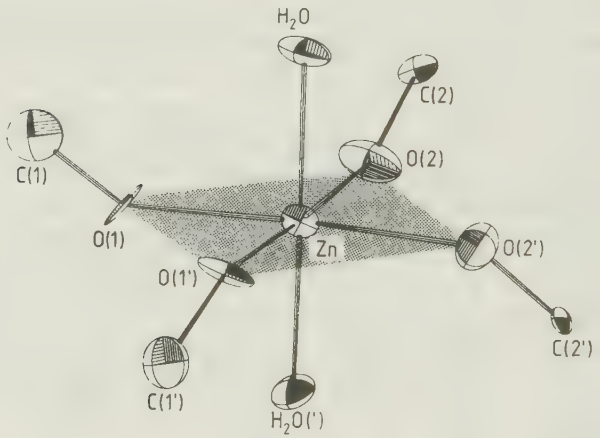
C.2.1.4 Strukturbeschreibung

C.2.1.4.1 Die Koordination um die Zn-Atome

Die Zn-Atome sind von 6 Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben. Diese Koordination ist in der Abb. 4 dargestellt.

Abbildung 4

Koordination der Zn-Atome



Die Sauerstoffatome, die das Basisquadrat um das Metallatom bilden(schraffierte Fläche), stammen von vier verschiedenen Quadratatanionen. Senkrecht unter bzw. über dieser Ebene befinden sich transständig die beiden H_2O-Moleküle. Sie liegen näher am Zn-Atom als die Sauerstoffatome (Tab. 11).

Die Kantenlängen im Oktaeder um das Zn^{2+} sind unterschiedlich: Kanten O-H_2O: 2x 298.2 pm, 2x 293.4 pm, 2x 308.8 pm (Tab.11). Gegenüberliegende Oktaederkanten sind gleich lang. Kanten O-O: O(1)-O(1') = 298.2 pm, O(2)-O(2') = 310.9 pm und O(1)-O(2) bzw. O(1')-O(2') = 293.4 pm. Die O-Zn-O Winkel betragen 90.7°, 87.9° und 93.6° (Tab.11).

Tabelle 11

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im Zn-Oktaeder

a) Bindungsabstände

Zn	-	O(1)	209.6 (0.3)
Zn	-	O(2)	213.2 (0.4)
Zn	-	H_2O	205.3 (0.3)
Zn	-	C(1)	310.7 (0.5)
Zn	-	C(2)	314.6 (0.5)
O(1)	-	O(1')	298.2 (1.3)
O(1)	-	O(2)	293.4 (1.0)
O(1)	-	O(2')	422.6 (1.5)
O(1)	-	H_2O	275.9 (0.8)
O(1)	-	H_2O(')	308.8 (1.4)
O(1')	-	O(2)	422.6 (1.5)
O(1	-	O(2')	293.4 (1.0)
O(1')	-	H_2O	308.8 (1.4)
O(1')	-	H_2O(')	275.9 (0.8)
O(2)	-	O(2')	310.9 (1.5)
O(2)	-	H_2O	285.6 (1.0)
O(2)	-	H_2O(')	307.1 (1.3)
O(2')	-	H_2O	307.1 (1.3)
O(2')	-	H_2O(')	285.6 (1.0)
H_2O	-	H_2O(')	410.6 (1.6)

b) Bindungswinkel

O(1)	-	Zn	-	O(1')	90.7	298.2[+)]
O(1)	-	Zn	-	O(2)	87.9	293.4
O(1)	-	Zn	-	O(2')	177.2	422.6
O(1)	-	Zn	-	H_2O	83.3	275.9
O(1)	-	Zn	-	H_2O(')	96.2	308.8
O(1')	-	Zn	-	O(2)	177.2	422.6
O(1')	-	Zn	-	O(2')	87.9	293.4
O(1')	-	Zn	-	H_2O	96.2	308.8
O1')	-	Zn	-	H_2O(')	83.4	275.9
O(2)	-	Zn	-	O(2')	93.6	310.9
O(2)	-	Zn	-	H_2O	86.1	285.6
O(2)	-	Zn	-	H_2O(')	94.4	307.1
O(2')	-	Zn	-	H_2O	94.4	307.1
O(2')	-	Zn	-	H_2O(')	86.1	285.6
H_2O	-	Zn	-	H_2O(')	179.4	410.6
C(1)	-	O(1)	-	Zn	134.3	310.7
C(2)	-	O(2)	-	Zn	137.4	314.6

+) Abstand der den Bindungswinkel einschließenden Eckatome (in pm)

Der Begriff der mittleren Bindungsstärke wurde von Pauling (18) eingeführt und als Stabilitätskriterium herangezogen. In einem stabilen System soll die Summe der mittleren Bindungsstärke $p = \Sigma \bar{s}$ um ein Kation oder Anion dessen Valenz gleich sein. Für verzerrte Koordinationspolyeder muß dabei außer der Zahl der Nachbarn die Bindungslänge R berücksichtigt werden. Nach einem Vorschlag von I.D.Brown (19a)läßt sich die Bindungsstärke s einer Kation - Ligand Bindung durch folgende Beziehung bestimmen:

$$s = (R/R_1)^{-N}$$

R ist der beobachtete Bindungsabstand Zentralatom - Ligand (in Å), R_1 und N sind empirisch ermittelte Parameter, die in (19b)tabelliert sind. Die Bindungsordnung (Valenz) p ergibt sich aus der Summe der Bindungsstärken. Auf diese Weise erhält man für die Bindungsordnung um das Zn-Atom:

	d(Å)	s	2s
Zn-O(1)	2.096	0.33	0.66
Zn-O(2)	2.132	0.30	0.60
Zn-H_2O	2.053	0.38	0.76
		p =	2.02

Die Bindungsordnung p um das Zn-Atom beträgt somit p = 2.02, kommt also dem Idealwert von 2.00 sehr nahe.

C.2.1.4.2 Die Struktur des $C_4O_4^{2-}$ Anions

In der Struktur des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ befinden sich zwei strukturell verschiedene $C_4O_4^{2-}$ Anionen:
Das erste, festgelegt durch O(1) und C(1) (vgl.Abb. 5) besitzt zwei Spiegelebenen und eine vierzählige Drehachse (4mm). Die 4 C-C Abstände sind unter sich gleich lang (146.1 pm). Sie sind um 20.3 pm länger als die 4 unter sich ebenfalls gleich langen C-O Bindungen (125.8 pm, Tab. 12). Die 4 Sauerstoffatome , sowie die 4 Kohlenstoffatome liegen jeweils in einer Ebene. Beide Ebenen liegen parallel zueinander, sind aber in der Richtung der 4-zähligen Achse um 8.4 pm gegeneinander verschoben. Dieses Anion besitzt somit die Gestalt einer sehr flachen Schale (Abb. 5).

Das zweite Quadratatanion, gebildet aus den Atomen O(2) und C(2) besitzt eine $\bar{4}$ Drehachse, eine zweizählige Drehachse und eine Spiegelebene ($\bar{4}$2m). Es sind deshalb auch hier die 4 C-C Abstände gleich lang (146.6 pm) wie die 4 O-O Abstände (122.7 pm); jedoch liegen die einzelnen O- und C-Atome nicht in einer Ebene. Das $C_4O_4^{2-}$ Anion ist vielmehr entlang den Moleküldiagonalen O-C···C-O leicht diedrisch verzerrt (Abb. 5).

Tabelle 12

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im Quadratatanion

a) Bindungsabstände						
O(1)	-	O(1)	323.6 (0.8)			
O(1)	-	C(1)	125.8 (1.0)			
O(2)	-	O(2)	320.0 (1.0)			
O(2)	-	C(2)	122.7 (0.9)			
C(1)	-	C(1)	146.1 (1.4)			
C(2)	-	C(2)	146.6 (1.2)			
b) Bindungswinkel						
O(1)	-	O(1)	-	O(1)	90.0	457.7[+)]
O(1)	-	C(1)	-	C(1)	133.6	250.0
O(2)	-	O(2)	-	O(2)	90.0	452.3
O(2)	-	C(2)	-	C(2)	134.0	248.0
C(1)	-	C(1)	-	C(1)	90.0	208.5
C(2)	-	C(2)	-	C(2)	90.0	207.3

+) Abstand der den Bindungswinkel einschließenden Eckatome (in pm)

Von den Bindungslängen her gesehen unterscheiden sich die beiden C_4O_4-Anionen vor allem durch die unterschiedlichen C-O Abstände (Tab.12): C(1)-O(1) = 125.8 pm und C(2)-O(2) = 122.7 pm. Während der erste mit dem im Dikaliumsalz ($K_2C_4O_4 \cdot H_2O$) (13) gefundenen C-O Abstand übereinstimmt, ist der zweite diesem gegenüber verkürzt. Er ist sogar kürzer als der in der Quadratsäure für die C=O Doppelbindung gefundene Abstand ($C{=}O_{QS}$ = 123.9 pm (12)),aber länger als die in den Cyclobutendionderivaten gefundenen C=O Abstände (119.8 - 120.0 pm , (20)).

Abbildung 5

Auslenkungen der Atome des $C_4O_4^{2-}$ Anions von einer durch das Molekül parallel gelegten und optimierten Ebene

Die Ebenengleichung, die die allgemeine Beziehung:

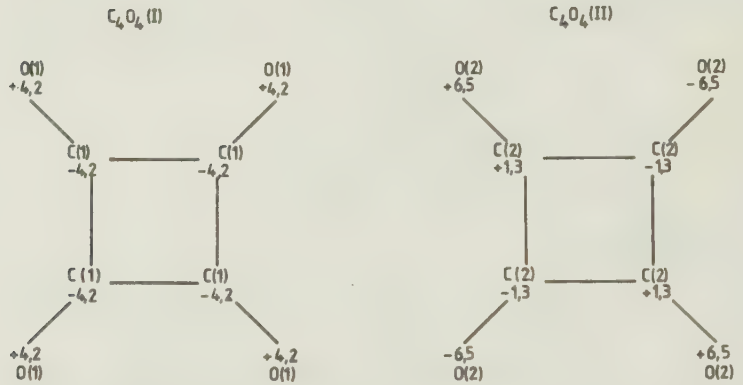
$$Ax + By + Cz = D$$

besitzt, lautet für das C_4O_4 (I):

$$16.26z = 3.8272$$

und für das C_4O_4 (II):

$$16.26z = 4.0650$$

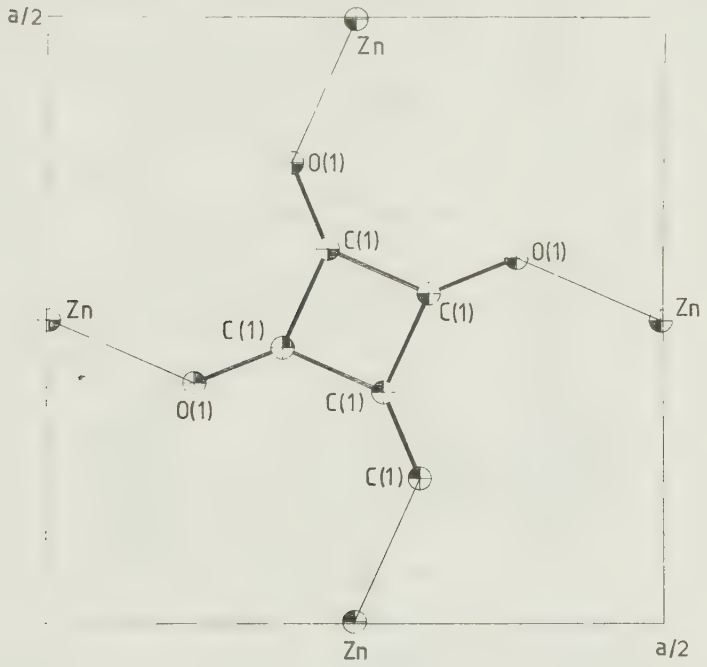


C.2.1.4.3 Die Verknüpfung der Zn-O Quadratate zu einem dreidimensionalen Gerüst

Die vier Sauerstoffatome eines Quadratsäureanions sind mit 4 verschiedenen Zn-Atomen koordiniert. Wie aus Abb.6 ersichtlich ist, besetzen hierbei die Metallatome die Kantenmittelpunkte eines Quadrats, das die Dimension (a/2 = 813 pm) besitzt. Die Mittelpunkte dieses Quadrats belegen die Schwerpunkte der $C_4O_4^{2-}$ Anionen. Die Winkel Zn-O(1)-C(1) betragen 134.3°, die Winkel Zn-O(2)-C(2) 137.4° (Tab. 11).

Abbildung 6

Basisquadrat eines Unterwürfels

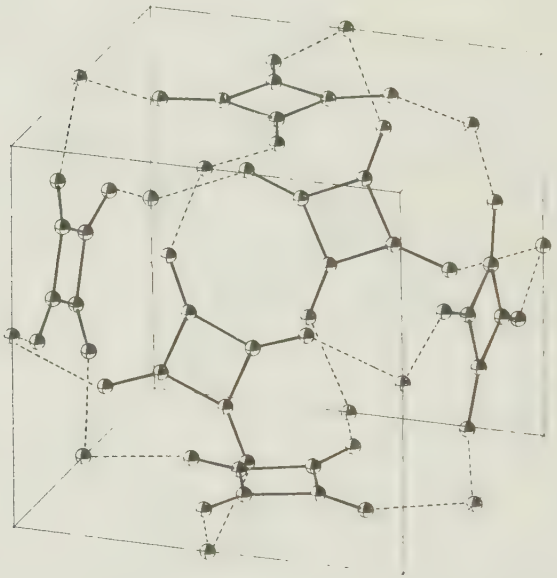


Die O-C Bindungen des Quadratatanions liegen daher nicht auf den Verbindungslinien gegenüberliegender Zn-Atome, sondern sind aus diesen herausgedreht.

Durch die räumliche Kantenverknüpfung von 6 weiteren derartigen Quadraten zu einem Würfel entstehen dreidimensionale, innen hohle Käfige (Abb. 7). Die Elementarzelle selbst wird von 8 solcher Unterwürfel gebildet: Die Quadratatanionen gegenüberliegender Würfelflächen sind um die Flächennormale um 40.7° gegeneinander verdreht, so daß erst wieder die übernächsten zur Deckung kommen.

Abbildung 7

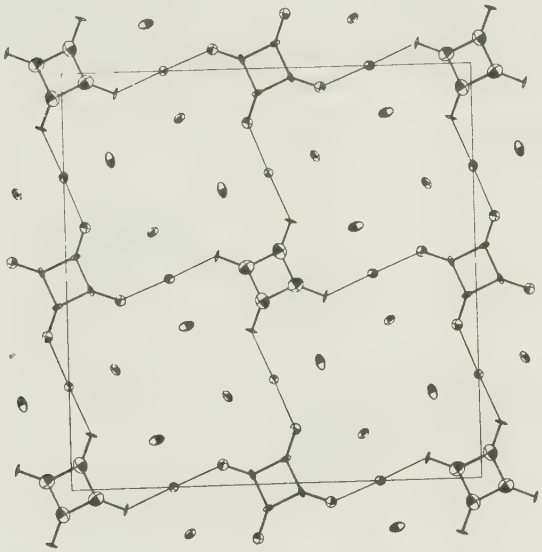
Unterwürfel der Elementarzelle. Die Vorderseite dieses Würfels liegt bei z = 1/4, die Rückseite bei z = 3/4. Die Kantenlänge beträgt a/2 = 813.0 pm.
Die das Zn-Atom koordinierenden H_2O-Moleküle sind nicht gezeichnet.



Legt man einen Schnitt bei z = 3/4 durch die Elementarzelle, so erhält man die in Abb.8 dargestellte Anordnung der ZnC_4O_4-Einheiten. Diese erinnert an die Struktur der freien Quadratsäure (12): Bei einer Aufsicht auf die a-b Ebene (z = 1/4) tritt dieselbe Anordnung der Quadratsäuremoleküle auf, nur daß diese über Wasserstoffbrücken unsymmetrisch miteinander verknüpft werden.

Abbildung 8

Aufsicht auf eine Elementarzellenfläche bei z = 3/4



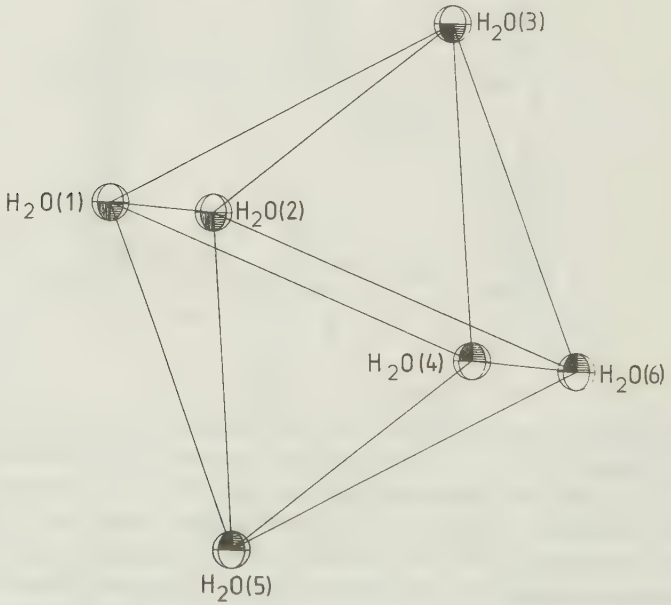
Im Innern dieser Hohlräume befinden sich die Essigsäure und ein Wassermolekül. Beide konnten nur über die chemische Analyse, nicht aber röntgenographisch nachgewiesen werden. Sie sind offenbar im Käfiginnern hervorragend beweglich, so daß ihre Elektronen über das ganze Volumen verschmiert sind. Die Eigenschaft dieser Verbindung Moleküle einzuschließen wird in einem eigenen Kapitel beschrieben (Kapitel: Käfigeinschlußverbindungen).

C.2.1.4.4 Die Koordination der am Zn-Atom gebundenen H_2O-Moleküle

Die beiden am Zn-Oktaeder gebundenen H_2O-Moleküle stehen zueinander transständig (Abb. 4). Je sechs H_2O-Moleküle bilden darüberhinaus $(H_2O)_6$-Oktaeder mit dem Schwerpunkt bei (1/4, 1/4, 1/4 ↻) (Abb.9). Das Oktaeder ist etwas verzerrt, es treten 2 verschiedene Kantenlängen auf: 328.8 pm und 343,1 pm. Die Oktaederdiagonalen sind dagegen gleich lang (Tab.13).

Abbildung 9

$(H_2O)_6$-Oktaeder



Die H_2O-Moleküle innerhalb eines Oktaeders sind nicht über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Die O-O Abstände betragen 328.8 pm bzw.343.1 pm, die Winkel 90° , 58°, 43°, 46°, 60° und 63° (Tab. 13).

Tabelle 13

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im $(H_2O)_6$-Oktaeder

a) Bindungsabstände

$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	328.8	(1.0)
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	328.8	(1.0)
$H_2O(1)$	-	$H_2O(4)$	343.1	(1.2)
$H_2O(1)$	-	$H_2O(5)$	343.1	(1.2)
$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	475.2	(1.5)
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	343.1	(1.2)
$H_2O(2)$	-	$H_2O(4)$	475.2	(1.5)
$H_2O(2)$	-	$H_2O(5)$	328.8	(1.0)
$H_2O(2)$	-	$H_2O(6)$	343.1	(1.2)
$H_2O(3)$	-	$H_2O(4)$	328.8	(1.0)
$H_2O(3)$	-	$H_2O(5)$	475.2	(1.5)
$H_2O(3)$	-	$H_2O(6)$	343.1	(1.2)
$H_2O(4)$	-	$H_2O(5)$	343.1	(1.2)
$H_2O(4)$	-	$H_2O(6)$	328.8	(1.0)
$H_2O(5)$	-	$H_2O(6)$	328.8	(1.0)

b) Bindungswinkel

$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	62.89	343.1[+)]
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(4)$	90.00	475.2
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(5)$	58.56	328.8
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	46.21	343.1
$H_2O(3)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(4)$	58.56	328.8
$H_2O(3)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(5)$	90.00	475.2
$H_2O(3)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	46.21	343.1
$H_2O(4)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(5)$	60.00	343.1
$H_2O(4)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	43.79	328.8
$H_2O(5)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	43.79	328.8

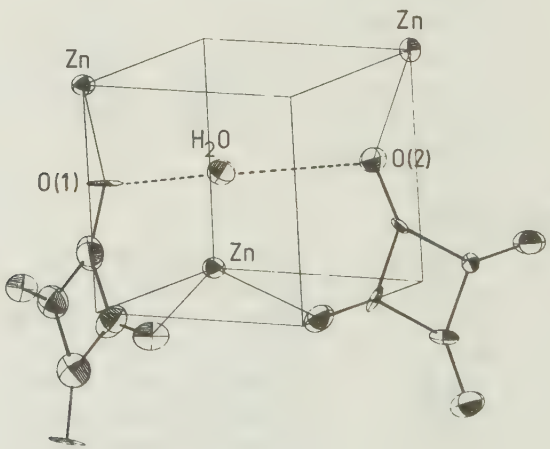
+) Abstand der den Bindungswinkel einschließenden Eckatome (in pm)

Der von dem $(H_2O)_6$-Oktaeder gebildete Hohlraum ist größer als der $((H_2O)_2O_4)$ Oktaeder, der sich um das Zn-Atom anordnet. So betragen die Diagonalabstände im Zn-Oktaeder 410.6 bzw.422.6 pm (Tab. 11), im $(H_2O)_6$-Oktaeder 475.2 pm. Der Wasseroktaeder wird nun dadurch stabilisiert, daß die einzelnen H_2O-Moleküle Wasserstoffbrücken zu den sich im Gerüst befindenden Sauerstoffatomen der Quadratsäure bilden können. Dabei gibt es folgende Anordnungsmöglichkeit (Abb. 10):

	O(1)	-	H_2O	-	O(2)	Winkel: 118.8°
d(pm)		270.2		275.5		

Abbildung 10

H_2O-Brückensystem im $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$



C.2.2 Das trikline $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

Bei Versuchen zur Variation der Darstellungsbedingungen wurde zufällig beobachtet, daß gelegentlich nur pseudokubische Kristalle mit annähernd der halben Elementarkantenlänge entstanden. Bei der systematischen Untersuchung stellte sich heraus, daß die Bildung dieser Modifikation vom Gehalt der Neutralelektrolyte in der Darstellungslösung beeinflußt wird. Als besonders günstig für die Darstellung dieser triklinen Modifikation hat sich die Verwendung von KBr herausgestellt.

C.2.2.1 Darstellung

Zu 10 ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$ Lösung werden 10 ml 1m Essigsäure gegeben. Die so gepufferte Lösung wird nun mit 10 ml einer 1m wässerigen KBr Lösung vermischt und zum Sieden gebracht (bei der Verwendung geringerer KBr Konzentrationen erhält man ebenfalls sehr große und schöne würfelförmige Kriställchen, jedoch besitzen diese die große kubische Struktur). Ebenso werden 10ml einer 0.1m wässerigen $Zn(NO_3)_2$ Lösung bis zum Sieden erhitzt. Beide Lösungen werden heiß zusammengegeben und langsam abgekühlt. Nach ca. 10-15 min. erscheinen erste farblose,würfelige Kriställchen. Man läßt die Lösung noch über Nacht stehen, filtriert die entstandenen Würfel (Größe $\leq$ 0.2mm) ab und trocknet sie an der Luft. Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

Zn:	27.90%	(ber. 27.32%)
C :	23.65%	(ber. 23.39%)
H :	2.34%	(ber. 2.51%)

Die Dichte der Verbindung wurde an einem Einkristall nach der Schwebemethode in einem Cyclohexan/Bromoform Gemisch zu 2.14 g/cm^3 bestimmt.

C.2.2.2 Die kristallographischen Daten

Die kristallographischen Daten der Verbindung wurden aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen abgeleitet. Sie wurden mit Hilfe des AED verfeinert. Die Elementarzelle ist triklin, die Gitterkonstanten betragen:

a	=	814.97 (0.3) pm	α =	91.25°	(0.04)
b	=	814.97 (0.6) pm	β =	91.25°	(0.02)
c	=	814.97 (0.2) pm	γ =	88.78°	(0.05)

Nach

$$a' = |a| \sqrt{2(1 + \cos\gamma)}$$
$$b' = |b| \sqrt{2(1 - \cos\gamma)}$$
$$c' = |c|$$
$$\cos\beta' = \frac{|a||c| \cos\beta + |b||c| \cos\alpha}{|a| \cdot |c|}$$

und
$$h' = h + k$$
$$k' = -h + k$$
$$l' = l$$

läßt sich die trikline Elementarzelle in ein monoklin C-zentriertes Gitter mit den Achsen

$$a' = 1164.74 \text{ pm}$$
$$b' = 1140.20 \text{ pm} \qquad \beta' = 92.5^{\circ}$$
$$c' = 814.97 \text{ pm}$$

überführen. Da jedoch Reflexe, die auf Grund der höheren Symmetrie äquivalent sein sollten, starke Abweichungen voneinander zeigten (der interne R-Wert fiel von 0.024 bei der triklinen Aufstellung auf 0.32), mußte die Struktur triklin gerechnet werden.

Zur Strukturbestimmung wurde die Raumgruppe $P\bar{1}$ herangezogen, denn am Kristall waren jeweils Fläche und Gegenfläche gleichzeitig ausgezeichnet. In Tab. 14 sind die kristallographischen Daten der Verbindung zusammengefaßt.

Tabelle 14

Kristalldaten von $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ (triklin)

Molekulargewicht	:	718.11
Kristallform	:	Würfel
Auslöschungsgesetze	:	keine
Raumgruppe	:	$P\bar{1} - C_i^1$
Gitterkonstanten	:	a = 814.97(0.2) pm α = 91.25°(0.04) b = 814.97(0.6) pm β = 91.25°(0.02) c = 814.97(0.2) pm γ = 88.78°(0.05)
Elementarzellenvolumen	:	$V_{EZ} = 540.96 \cdot 10^9 pm^3$
Formeln pro Elementarzelle	:	z = 3
Experimentelle Dichte	:	$\varrho_{ex} = 2.14\ g/cm^3$
Röntgenographische Dichte	:	$\varrho_{rö} = 2.20\ g/cm^3$
Linearer Schwächungskoffizient	:	$\mu = 32.76\ cm^{-1}$ (MoK_α)
Zahl der gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexe	:	3545
Zahl der variablen Parameter	:	154
Richtigkeitsquotiente	:	R = 0.056 R_W = 0.044 R_G = 0.048

C.2.2.3 Strukturbestimmung

C.2.2.3.1 Messung der Intensitäten und Bestimmung der F_o-Werte

Die für die Strukturberechnung nötigen Daten wurden mit einem 0.1mm großen Würfelchen, das in einem Markröhrchen eingeschmolzen war, am AED gesammelt. 3545 Reflexe wurden bis zu einem Beugungswinkel von $\vartheta = 33°$ mit MoK_αStrahlung vermessen. Ihr interner R-Wert betrug R = 0.024. 323 Reflexe mit $F_o \leq 2.5\sigma_{F_o}$ wurden als nicht beobachtet eingestuft, so daß bei der Strukturbestimmung 3222 Reflexe verwendet wurden. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

C.2.2.3.2 Ermittlung der Lageparameter

Die Lageparameter der Zn-Atome wurden aus denen der kubischen Struktur errechnet, da erwartet wurde, daß sich beide strukturell sehr ähnlich sein würden. Mit diesen Werten konnten aus einer Differenzfouriersynthese die übrigen Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome der am Zn koordinierten Wassermoleküle ermittelt werden. Die eingebaute ($CH_3COOH \cdot H_2O$) Gruppe konnte auch hier röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Die Verfeinerung der so gewonnenen Parameter ergab einen R-Wert von R = 0.133. Die Temperaturfaktoren wurden in isotrope und anschließend in anisotrope umgewandelt und verfeinert. Der R-Wert sank auf R = 0.056. Bei den letzten Verfeinerungen wurden 42 Reflexe ((200), (020), (1$\bar{1}$1), ($\bar{1}\bar{1}$1), (111), ($\bar{1}$11), ($\bar{3}$10), ($\bar{2}$10), (110), (410), ($\bar{3}$20), ($\bar{2}$20), ($\bar{1}$20), (220), (030), (130), (0$\bar{4}$1), (1$\bar{3}$1), (1$\bar{2}$1), ($\bar{2}\bar{1}$1), (0$\bar{1}$1), ($\bar{1}$01), (201), (011), (211), (311), ($\bar{1}$21), (021), ($\bar{3}$31), (031), ($\bar{2}\bar{2}$2), (102), (202), ($\bar{1}$12), (012), ($\bar{2}$22), (222), (0$\bar{1}$3), (103), ($\bar{1}$13), (133), (002)), die von der Extinktion besonders betroffen schienen, unterdrückt.

Die so erhaltenen Positionsparameter und ihre anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 15 zusammengefaßt, die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren in Tab. 92 (Anhang).

Die abschließende Differenzfouriersynthese war nur noch geringfügig gewellt, das Maximum der Elektronendichte lag bei $1.3 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3, das Minimum bei $2.6 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3.

Tabelle 15

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für das $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ (triklin)
(in der unteren Zeile ist jeweils die Standardabweichung angegeben)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
ZN1	.5000	0.0000	0.0000	.5000	.0138	.0144	.0140	-.0012	-.0018	.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0003	.0003	.0003	.0002	.0002	.0002
ZN2	0.0000	.5000	0.0000	.5000	.0148	.0124	.0151	-.0005	-.0016	.0004
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0003	.0003	.0003	.0002	.0002	.0002
ZN3	0.0000	0.0000	.5000	.5000	.0152	.0133	.0127	-.0006	-.0008	.0006
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0003	.0003	.0003	.0002	.0002	.0002
O11	.3963	-.2369	.0194	1.0000	.0145	.0115	.0541	-.0024	.0011	.0016
	.0004	.0003	.0004	0.0000	.0014	.0012	.0021	.0013	.0014	.0010
O12	.4615	.0172	.7598	1.0000	.0170	.0496	.0126	-.0020	-.0008	-.0000
	.0004	.0004	.0003	0.0000	.0013	.0019	.0013	.0013	.0011	.0013
O21	-.0389	.3954	.2364	1.0000	.0448	.0143	.0129	.0004	-.0016	-.0035
	.0004	.0004	.0003	0.0000	.0025	.0014	.0013	.0011	.0013	.0013
O22	.2402	.4012	.9827	1.0000	.0149	.0171	.0484	-.0014	-.0025	-.0010
	.0003	.0003	.0004	0.0000	.0013	.0013	.0020	.0013	.0013	.0010
O31	-.0164	.7001	.4016	1.0000	.0499	.0130	.0205	.0026	-.0001	-.0007
	.0004	.0003	.0004	0.0000	.0027	.0013	.0019	.0011	.0014	.0012
O32	.2373	.0094	.3960	1.0000	.0157	.0518	.0157	.0031	-.0023	.0003
	.0003	.0004	.0004	0.0000	.0013	.0020	.0014	.0013	.0011	.0013
C11	.4542	-.1913	.0025	1.0000	.0147	.0130	.0337	.0015	.0004	.0008
	.0005	.0005	.0005	0.0000	.0017	.0016	.0023	.0016	.0016	.0013
C12	.4562	.0563	.0171	1.0000	.0157	.0293	.0173	.0004	-.0030	-.0016
	.0005	.0005	.0005	0.0000	.0018	.0021	.0018	.0016	.0015	.0015
C21	-.0059	.4549	.3826	1.0000	.0314	.0128	.0168	.0017	-.0031	-.0014
	.0005	.0005	.0005	0.0000	.0021	.0016	.0018	.0014	.0016	.0015
C22	.3815	.4564	.9923	1.0000	.0151	.0132	.0334	.0003	.0000	-.0001
	.0005	.0005	.0005	0.0000	.0017	.0016	.0023	.0016	.0016	.0013
C31	-.0061	.0187	.4578	1.0000	.0300	.0134	.0139	.0000	-.0001	-.0009
	.0005	.0005	.0005	0.0000	.0021	.0016	.0017	.0014	.0015	.0014
C32	.3811	.0037	.4532	1.0000	.0153	.0323	.0146	.0018	-.0042	-.0022
	.0005	.0005	.0005	0.0000	.0017	.0022	.0018	.0016	.0014	.0015
H2C1	.2728	.0814	.0722	1.0000	.0187	.0248	.0240	.0012	.0035	.0043
	.0003	.0004	.0004	0.0000	.0013	.0014	.0015	.0012	.0011	.0011
H2C2	.0723	.7271	.4818	1.0000	.0285	.0181	.0243	-.0066	-.0006	-.0063
	.0004	.0003	.0004	0.0000	.0015	.0013	.0015	.0012	.0012	.0011
H2O3	.0813	-.0717	-.2727	1.0000	.0254	.0247	.0175	.0039	-.0076	-.0035
	.0004	.0004	.0003	0.0000	.0015	.0014	.0014	.0011	.0011	.0011

C.2.2.4 Strukturbeschreibung

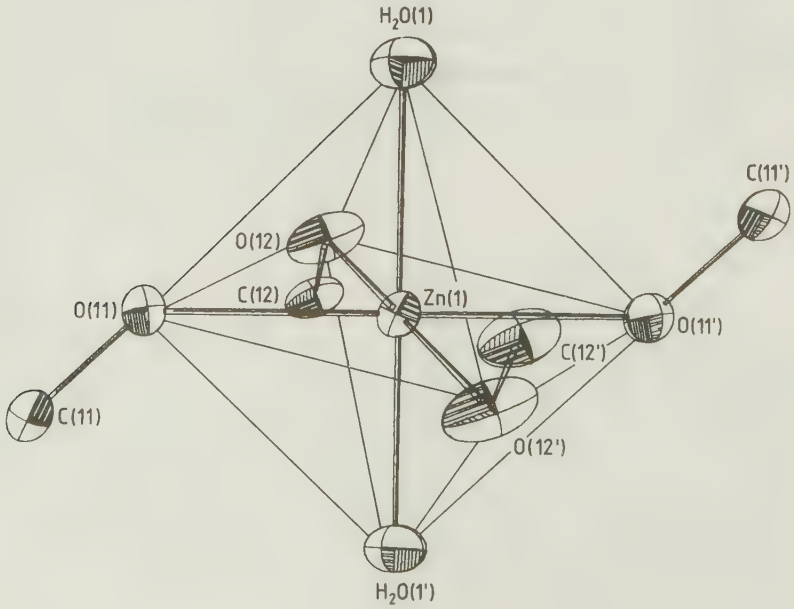
C.2.2.4.1 Die Koordination um die Zn-Atome

Die Koordination der Zn-Atome ist diesselbe wie im vorher beschriebenen $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ (kubisch):
4 Sauerstoffatome, die von 4 verschiedenen Quadratatanionen stammen, bilden das Basisquadrat. Dieses ist zu einem Rechteck verzerrt (Tab. 16). Senkrecht unter bzw. über dieser Ebene befinden sich zwei H_2O-Moleküle. Sie vervollständigen die oktaedrische Koordination des Zn-Atoms (Abb. 11).

Abbildung 11

Koordination des Zn(1)-Atoms
(Zur Bezifferung der übrigen Zn-Oktaeder:

Zn(2):	aus O(11)	wird O(21),	ebenso C(11)	→ C(21)
	O(12)	→ O(22)	C(12)	→ C(22)
	$H_2O(1)$	→ $H_2O(2)$		
Zn(3)	O(11)	wird O(31),	ebenso C(11)	→ C(31)
	O(12)	→ O(32)	C(12)	→ C(32)
	$H_2O(1)$	→ $H_2O(3)$		



Ein Vergleich mit Tabelle 11 zeigt, daß sich die Metall-Sauerstoffabstände in beiden Strukturen kaum unterscheiden. Die O-O Abstände bzw. O-Zn-O Winkel sind dagegen etwas verschieden. Während in der kubischen Struktur noch ein zusätzlicher O-O Abstand von 293.4 pm und zwei O-Zn-O Winkel von 90° auftreten, fehlen diese in der triklinen Form (das Zn-Atom sitzt in einem Fall in einem zwei-zähligen Symmetriezentrum, im anderen in einem Inversionszentrum).

Die Koordination der 3 Zn-Atome (sie belegen 3 unabhängige spezielle Punktlagen) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Bindungsordnungen der einzelnen Zn-Atome betragen 2.0.

Tabelle 16

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in den Zn-Oktaedern des triklinen Zn-Quadratats

a) Bindungsabstände

Zn(1)	-	O(11)	212.7 (0.3)
Zn(1)	-	O(12)	210.6 (0.3)
Zn(1)	-	$H_2O(1)$	204.8 (0.3)
Zn(2)	-	O(21)	212.6 (0.3)
Zn(2)	-	O(22)	210.8 (0.3)
Zn(2)	-	$H_2O(2)$	204.6 (0.3)
Zn(3)	-	O(31)	213.1 (0.3)
Zn(3)	-	O(32)	210.3 (0.3)
Zn(3)	-	$H_3O(3)$	204.7 (0.3)

b) Kantenlängen in den Zn-Oktaedern

1) Oktaeder im Zn(1)

O(11)	-	O(21)	293.6 (0.5)
O(11)	-	O(12')	305.0 (0.5)
O(11)	-	$H_2O(1)$	280.3 (0.4)
O(11)	-	$H_2O(1')$	309.5 (0.5)
O(12)	-	$H_2O(1)$	280.9 (0.4)
O(12)	-	$H_2O(1)$	306.1 (0.4)

Fortsetzung von Tabelle 16

2) Oktaeder um Zn(2)						
O(21)	-	O(22)	293.1 (0.5)			
O(21)	-	O(22')	305.5 (0.5)			
O(21)	-	$H_2O(2)$	279.6 (0.5)			
O(21)	-	$H_2O(2')$	309.7 (0.4)			
O(22)	-	$H_2O(2)$	280.8 (0.4)			
O(22)	-	$H_2O(2')$	306.1 (0.4)			
3) Oktaeder um Zn(3)						
O(31)	-	O(32)	293.2 (0.5)			
O(31)	-	O(32')	305.6 (0.5)			
O(31)	-	$H_2O(3)$	280.4 (0.5)			
O(31)	-	$H_2O(3')$	310.0 (0.5)			
O(32)	-	$H_2O(3)$	280.4 (0.5)			
O(32)	-	$H_2O(3')$	305.8 (0.5)			
4) Diagonale in den Oktaedern						
O(11)	-	Zn(1)	-	O(11')	425.5	
O(12	-	Zn(1)	-	O(12')	421.2	
$H_2O(1)$	-	Zn(1)	-	$H_2O(1')$	409.6	
O(21)	-	Zn(2)	-	O(21')	425.5	
O(22)	-	Zn(2)	-	O(22')	421.6	
$H_2O(2)$	-	Zn(2)	-	$H_2O(2')$	409.2	
O(31)	-	Zn(3)	-	O(31')	426.4	
O(32)	-	Zn(3)	-	O(32')	420.6	
$H_2O(3)$	-	Zn(3)	-	$H_2O(3')$	409.4	
c) Bindungswinkel						
1) um Zn(1)						
O(11)	-	Zn(1)	-	O(21)	87.82	293.6[+)]
O(11)	-	Zn(1)	-	O(12')	92.18	305.5
O(11)	-	Zn(1)	-	$H_2O(1)$	84.33	280.3
O(11)	-	Zn(1)	-	$H_2O(1')$	95.67	309.5
O(12)	-	Zn(1)	-	$H_2O(1)$	85.08	280.9
O(12)	-	Zn(1)	-	$H_2O(1')$	94.92	306.1
C(11)	-	O(11)	-	Zn(1)	134.20	313.8
C(12	-	O(12)	-	Zn(1)	136.20	313.5

Fortsetzung von Tabelle 16

2) um Zn(2)						
O(21)	-	Zn(2)	-	O(22)	84.14	293.1
O(21)	-	Zn(2)	-	O(22')	95.86	305.5
O(21)	-	Zn(2)	-	$H_2O(2)$	85.05	279.6
O(21)	-	Zn(2)	-	$H_2O(2')$	94.95	309.7
O(22)	-	Zn(2)	-	$H_2O(2)$	87.63	280.8
O(22)	-	Zn(2)	-	$H_2O(2')$	92.37	306.1
C(21)	-	O(21)	-	Zn(2)	134.10	314.9
C(22)	-	O(22)	-	Zn(2)	135.90	312.4
3) um Zn(3)						
O(31)	-	Zn(3)	-	O(32)	87.61	293.2
O(31)	-	Zn(3)	-	O(32')	92.39	305.6
O(31)	-	Zn(3)	-	$H_2O(3)$	84.25	280.4
O(31)	-	Zn(3)	-	$H_2O(3')$	95.75	310.0
O(32)	-	Zn(3)	-	$H_2O(3)$	85.10	328.3
O(32)	-	Zn(3)	-	$H_2O(3')$	94.91	305.8
C(31)	-	O(31)	-	Zn(3)	134.40	312.1
C(32)	-	O(32)	-	Zn(3)	136.60	313.8

+) Abstand der den Bindungswinkel einschließenden Eckatome (in pm)

C.2.2.4.2 Die Struktur des $C_4O_4^{2-}$ Anions

In der Tabelle 17 sind alle Bindungsabstände und alle Bindungswinkel der drei $C_4O_4^{2-}$ Anionen angegeben. Wegen der niederen Symmetrie müssen hier 3 Quadratatanionen unterschieden werden (I, II, III). sie liegen auf den Würfelflächen senkrecht zueinander. Die Quadratatanionen gegenüberliegender Würfelflächen sind identisch.

Tabelle 17

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in den Quadratatanionen

a) Bindungsabstände

C_4O_4 (I)

O(11)	-	O(22)	323.8 (0.4)
O(11)	-	O(22')	323.3 (0.4)
O(11)	-	C(11)	125.9 (0.5)
O(22)	-	C(22)	124.5 (0.5)
C(11)	-	C(22)	146.1 (0.5)
C(11)	-	C(22')	146.0 (0.5)

C_4O_4 (II)

O(12)	-	O(32)	323.2 (0.4)
O(12)	-	O(32')	322.6 (0.4)
O(12)	-	C(12)	125.6 (0.5)
O(32)	-	C(32)	125.2 (0.5)
C(12)	-	C(32)	145.7 (0.5)
C(12)	-	C(32')	145.6 (0.5)

C_4O_4 (III)

O(21)	-	O(31)	323.2 (0.4)
O(21)	-	O(31')	323.7 (0.4)
O(21	-	C(21)	127.5 (0.5)
O(31)	-	C(31)	124.6 (0.5)
C(21)	-	C(31)	145.4 (0.4)
C(21)	-	C(31')	145.1 (0.4)

b) Bindungswinkel

C_4O_4 (I)

O(22)	-	O(11)	-	O(22')	89.83 456.3[+)]
O(11)	-	O(22)	-	O(11')	90.17 457.7
O(11)	-	C(11)	-	C(22)	135.50 250.6
O(11)	-	C(11)	-	C(22')	134.10 251.8
O(22)	-	C(22)	-	C(11)	135.05 251.3
O(22)	-	C(22)	-	C(11')	134.87 249.3
C(22)	-	C(11)	-	C(22')	90.40 207.2
C(11)	-	C(22)	-	C(11')	89.60 205.9

C_4O_4 (II)

O(32)	-	O(12)	-	O(32')	89.73 456.3
O(12)	-	O(32)	-	O(12')	90.12 457.2
O(12	-	O(12)	-	C(32)	135.30 250.1
O(12)	-	C(12)	-	C(32')	134.28 250.1
O(32)	-	C(32)	-	C(12)	135.47 250.3
O(32)	-	C(32)	-	C(12')	134.97 250.3
C(32)	-	C(12)	-	C(32')	90.44 206.7
C(12)	-	C(32)	-	C(12')	89.56 205.2

C_4O_4 (III)

O(31)	-	O(21)	-	O(31')	89.73 456.3
O(21)	-	O(31)	-	O(21')	90.27 458.9
O(21)	-	C(21)	-	C(31)	134.44 250.1
O(21)	-	C(21)	-	C(31')	133.38 250.4
O(31)	-	C(31)	-	C(21)	137.24 250.9
O(31)	-	C(31)	-	C(21')	134.88 248.8
C(31)	-	C(21)	-	C(31')	92.14 207.1
C(21)	-	C(31)	-	C(21')	87.86 203.6

+) Abstand der den Bindungswinkel einschließenden Eckatome (in pm)

Die Anionen (I) und (II) sind auf Grund ihrer Bindungslängen und ihrer Bindungswinkel innerhalb der Fehlergrenzen identisch. So sind in beiden Quadratatanionen die C-O und die C-C gleich (Tab.17) . In beiden Fällen liegen alle 8 Atome in einer Ebene. Die maximalen Abweichungen der Atome von einer durch die Anionen parallel gelegten Ebene betragen nur 1.2 pm für das Anion (I), für das Anion (II) 0.98 pm (Abb. 12).

Im dritten Anion sind die C-O Bindungslängen unterschiedlich: O(21)-C(21) = 127.5 pm, O(31)-C(31) = 124.6 pm (Tab.17). Die jeweils diagonal liegenden C-O Abstände sind gleich lang, die unmittelbar benachbarten unterscheiden sich um 2 pm. Auch hier liegen wieder alle Atome weitgehend in einer Ebene; die maximale Auslenkung beträgt 1.41 pm (Abb. 12).

Abbildung 12

Auslenkungen (in pm) der Atome der einzelnen $C_4O_4^{2-}$ Anionen von einer durch die Moleküle parallel gelegten und optimierten Ebene

Die Ebenengleichungen lauten:

1) für C_4O_4 (I)

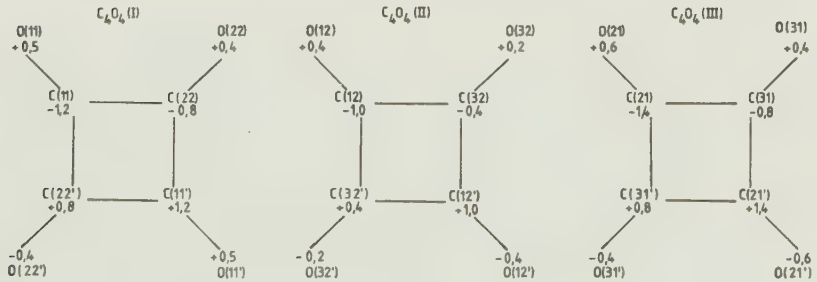
$-0.3769x - 0.4213y + 8.1439z = 0.0209$

2) für C_4O_4 (II)

$0.4281x + 8.1441y - 0.3602z = 0.0339$

3) für C_4O_4 (III)

$8.1445x + 0.3354y - 0.4300z = -0.0473$



Die C_4O_4-Anionen sind in dieser Struktur regelmäßiger als in der kubischen. Obwohl formal die 4-zählige Achse fehlt, sind bei den Anionen (I) und (II) alle Bindungswinkel (C-C-C und O-O-O) innerhalb der Fehlergrenzen 90°. Sie besitzen 4/mmm-Symmetrie. Das Anion (III) ist im C-C-Ring mit Winkeln von 92.1° und 87.9° stärker verzerrt. Es besitzt mm2-Symmetrie.

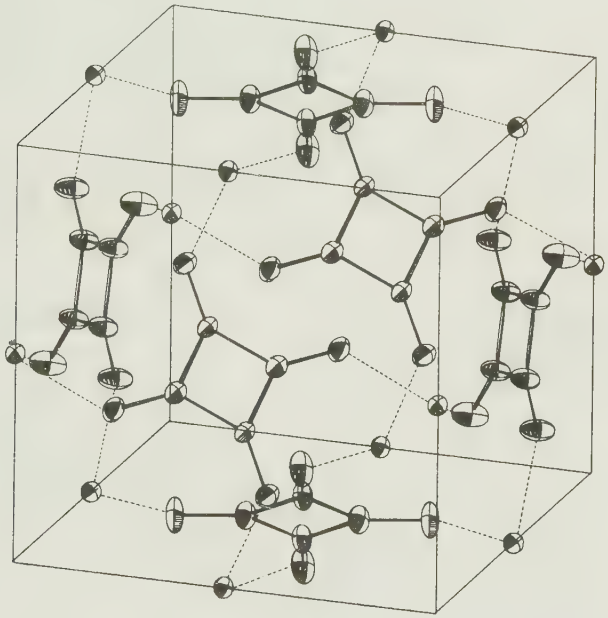
C.2.2.4.3 Die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Gerüst

Die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Gerüst ist in Abb. 13 dargestellt. Die Metallatome besetzen hierbei die Kantenmittelpunkte der Elementarzellenflächen. Die Mittelpunkte dieser Flächen belegen die Schwerpunkte der Quadratatanionen. Die O-C Bindungen liegen auch hier nicht auf den Verbindungslinien gegenüberliegender Zn-Atome, sondern sind aus diesen herausgedreht (vgl. die O-C-Zn Winkel in Tabelle (16)). Die Zn-O Bindungsabstände stimmen mit Literaturwerten, die für Verbindungen anderer Zn-O Gruppen gefunden werden, gut überein (21).

Durch die räumliche Anordnung der einzelnen Elementarzellenflächen entstehen ZnC_4O_4-Ketten, die sich dreidimensional zu clathratartigen Käfigen verknüpfen. Die $C_4O_4^{2-}$-Ionen gegenüberliegender Flächen liegen direkt übereinander. Dies ist der einzige größere Unterschied zu der vorher besprochenen kubischen ZnC_4O_4-Struktur. Dort gelangen erst die übernächsten Anionen wieder miteinander zur Deckung (vgl. Abb. 7). Die benachbarten sind dagegen um die Flächennormale um 40.7° gegeneinander verdreht. Im Käfiginneren befindet sich das CH_3COOH mit einem H_2O-Molekül. Beide konnten wie bei allen anderen essigsäurehaltigen Käfigstrukturen röntgenographisch nicht fixiert werden.

Abbildung 13

Struktur des $ZnC_4O_4 \cdot 2\ H_2O$ (triklin)
(Die das Zn-Atom koordinierenden H_2O-Moleküle sind nicht gezeichnet)



C.2.2.4.4 Koordination der im Zn-Oktaeder gebundenen Wasser-Moleküle

Die Koordination dieser Wassermoleküle ist dieselbe wie in der zuvor beschriebenen kubischen Struktur des $ZnC_4O_4 \cdot 2\ H_2O$. Sie vervollständigen die oktaedrische Koordination der Zn-Atome. Sie stehen in diesem Oktaeder transständig zueinander. Je 6 H_2O-Moleküle bilden darüberhinaus $(H_2O)_6$ Oktaeder mit den Schwerpunkten bei (0,0,0 , Abb. 14). Die H_2O Moleküle

innerhalb eines Oktaeders sind nicht über H-Brücken miteinander verknüpft. Die O-O Abstände innerhalb des Oktaeders sind 335.1 pm und 341.3 pm. Die Wassermoleküle bilden vielmehr H-Brücken zu den einzelnen Quadratatanionen aus, wobei es folgende Anordnungen gibt:

	O(32)	- $H_2O(1)$	-	O(22)	Winkel: 118.3°
d(pm)		273.9		272.7	
	O(11)	- $H_2O(2)$	-	O(31)	Winkel: 118.0°
d(pm)		274.0		273.4	
	O(21)	- $H_2O(3)$	-	O(12)	Winkel: 118.2°
d(pm)		274.3		272.9	

Abbildung 14

$(H_2O)_6$-Oktaeder

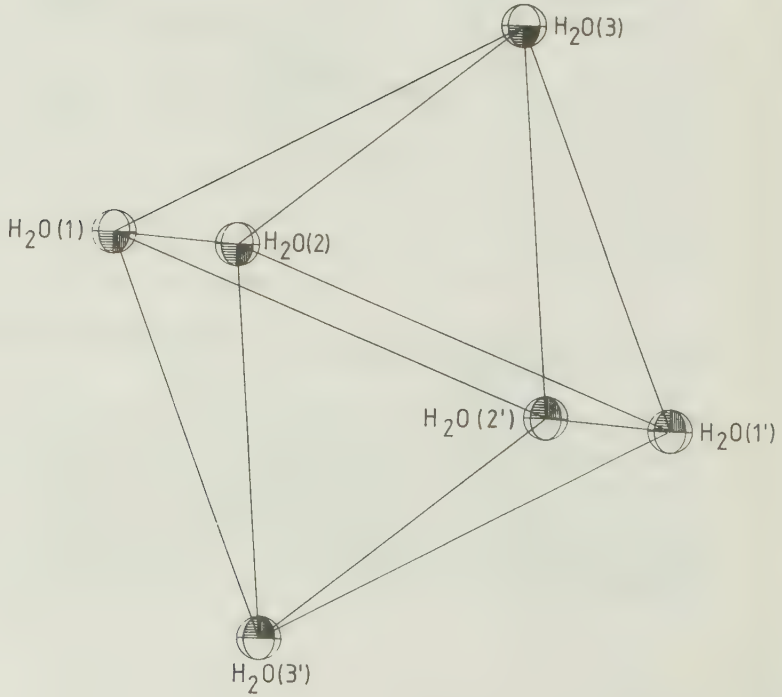


Tabelle 18

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im $(H_2O)_6$-Oktaeder

a) Bindungsabstände

$H_2O(1)$	-	$H_2O(1')$	478.2
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	335.1
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2')$	341.3
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	335.1
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3')$	341.3
$H_2O(2)$	-	$H_2O(2')$	478.2
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	335.1
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3')$	341.3
$H_2O(3)$	-	$H_2O(3')$	478.2

b) Bindungswinkel

$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(2')$	90.01	478.2[+)]
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	59.39	335.1
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3')$	61.20	341.3
$H_2O(2')$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	60.00	343.3
$H_2O(2')$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3')$	59.37	335.1
$H_2O(3)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3')$	89.96	478.2
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(1')$	90.04	478.2
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	59.40	335.1
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(3')$	61.19	341.3
$H_2O(1')$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	59.97	341.3
$H_2O(1')$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(3')$	59.39	335.1
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(2)$	59.40	335.1
$H_2O(1)$	-	$H_3O(3)$	-	$H_2O(2')$	61.24	341.3
$H_2O(1')$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(2)$	60.04	341.3
$H_2O(1')$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(2')$	59.42	335.1

+) Abstand der Bindungswinkel einschließenden Eckatome (in pm)

C.2.3 $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Beim Versuch das $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ aus kalter Lösung auszufällen, wurden anstatt der würfelförmigen Kristalle feine Nädelchen erhalten. Bei Temperaturerhöhung bildeten sich Gemenge von Nadeln und Würfeln. Ab 40°C entstanden nur noch Würfel. Eine systematischere Untersuchung zeigte, daß das Auftreten der Nadeln durch den Zusatz von Neutralmolekülen beeinflußt werden kann. Für die Herstellung größerer Kristalle hat sich der Zusatz von Sorbit besonders bewährt. Auf die Rolle dieser Zusätze wird im Zusammenhang mit den Einschlußverbindungen der Übergangsmetallquadratate noch genauer eingegangen werden.

C.2.3.1 Darstellung guter Einkristalle

Zu 10 ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$ Lösung werden 10 ml einer 1m Essigsäure zugegeben. Die so gepufferte Lösung wird nun mit 5ml einer 1m wässerigen Sorbitlösung vermischt und im Kühlschrank gekühlt. Nach Abkühlen wird diese Mischung mit 10 ml einer ebenfalls gekühlten 0.1m wässerigen $Zn(NO_3)_2$ Lösung versetzt und weiter im Kühlschrank stehen gelassen. Innerhalb von 24h entstehen im Reaktionsgefäß farblose, sechseckige, bis zu 2mm lange Nädelchen (⌀senkrecht zur Nadelachse = 0.2mm). Diese werden abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Die chemische Analyse zeigte, daß es sich nicht um $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$, sondern um $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ handelte:

	gefunden:	berechnet:
Zn:	26.8%	26.2%
C :	19.2%	19.2%
H :	3.4%	3.2%

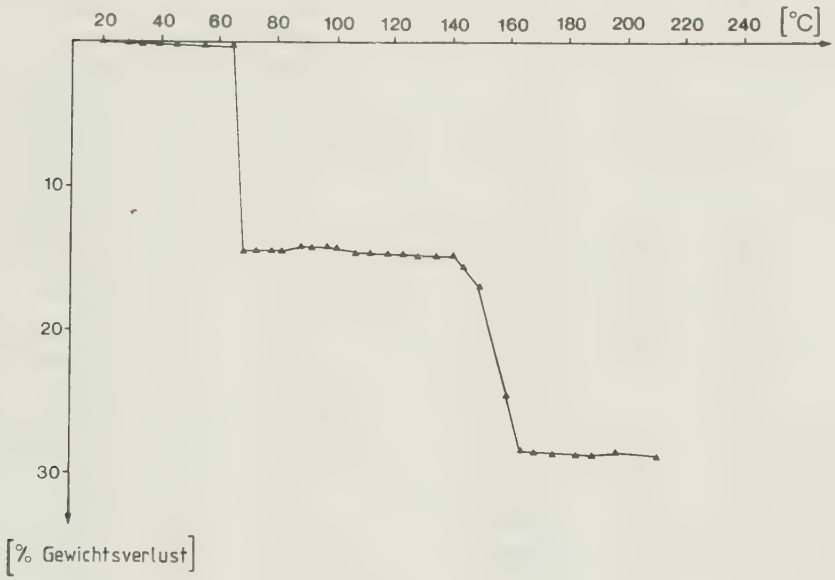
Die Dichte der Verbindung wurde an einem Einkristall nach der Schwebemethode in einem Cyclohexan/Bromoform Gemisch zu 2.06 g/cm^3 bestimmt.

C.2.3.2 Thermischer Wasserabbau von $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Für den thermischen Abbau des Wassers im $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ wurde eine Probe mit 25.5 mg im Trockenschrank in 5°C Intervallen erhitzt, und die Gewichtsabnahme verfolgt. Es wurde immer Gewichtskonstanz abgewartet, die in der Regel nach 24h eintrat. Die Daten sind in Abb.16 und in Tab.19 dargestellt.

Abbildung 16

Thermischer Abbau des $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$



Zwischen Raumtemperatur und 64°C beträgt der Gewichtsverlust nur 0.1% der Einwaage. Bei 67°C beobachtet man eine Gewichtsabnahme von 14.4%. Diese entspricht dem Verlust von 2 H_2O-Molekülen (ber. 14.5%). Bei weiterem Erhitzen ist die Gewichtsänderung bis 150°C geringfügig (von 14.4% auf 15.8%). Im darauffolgenden Temperaturbereich (150° - 180°C) gibt die Verbindung die übrigen 2 H_2O Moleküle ab (Gewichtsverl.$_{theor.}$ = 28.9%, Gewichtsverl.$_{exp.}$ = 28.9%).

Tabelle 19

Thermischer Abbau von $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Temperatur (in Grad)	Gewicht der Probe (in mg)	Gewichts-verlust (mg)	Gewichts-verlust (%)
21	25.50		
30	25.45	0.05	0.2
34	25.42	0.08	0.3
38	25.42	0.08	0.3
45	25.42	0.08	0.3
56	25.40	0.10	0.4
64	25.40	0.10	0.4
67	21.82	3.68	14.4
72	21.80	3.70	14.5
78	21.78	3.72	14.6
81	21.78	3.72	14.6
87	21.88	3.62	14.2
92	21.85	3.65	14.3
97	21.88	3.62	14.2
100	21.80	3.70	14.5
107	21.75	3.75	14.7
112	21.75	3.75	14.7
118	21.70	3.80	14.9
124	21.75	3.75	14.7
128	21.68	3.83	15.0
135	21.68	3.83	15.0
141	21.68	3.83	15.0
144	21.47	4.03	15.8
150	21.17	4.03	15.8
155	21.14	4.36	17.1
159	19.23	6.27	24.6
164	18.26	7.24	28.4
168	18.21	7.29	28.6
175	18.18	7.32	28.7
183	18.18	7.32	28.7
188	18.18	7.32	28.7
196	18.23	7.27	28.5
210	18.13	7.37	28.9

Tabelle 20

d-Werte (pm) der verschiedenen Produkte des thermischen Abbaus von $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Ausgangspräparat		Abbautemperatur	
25°C		67°C	180°C
(hkl)	d(pm)	d(pm)	d(pm)
		816	
(110)	740		
(020)	667		656
(11$\bar{1}$)	537	576	513
(111)	466	470	456
(200)	445	406	425
(220)	371		
(13$\bar{1}$)	355	364	343
(002)	334	332	327
			316
(20$\bar{2}$)	290	288	
(240)	267	271	
		257	253
(202)	247		
(33$\bar{1}$)	243	245	238
		232	
			226
(24$\bar{2}$)	219	218	
(33$\bar{2}$)	212		
(15$\bar{2}$)	206		
		203	
(13$\bar{3}$)	200		

Ab 180°C wird wieder Gewichtskonstanz beobachtet; die Verbindung besitzt dann die Zusammensetzung ZnC_4O_4 .

Wie Pulveraufnahmen zeigen, wandelt sich das monokline $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ bei T = 67°C unter Wasserabgabe in das kubische $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ um, d.h. die Ketten werden bei dieser Temperatur dreidimensional zu Käfigen verknüpft (Tab.20).

Überraschend ist, daß hier die Käfigstruktur bei 164°C vollkommen zusammenbricht. Ausgehend von der reinen Käfigstruktur ist diese bis 166°C vollständig stabil und bis 250°C in Anteilen vorhanden. Im vorliegenden Falle entsteht die Käfigstruktur in einer Festkörperreaktion. Diese ist offensichtlich störungsreicher als bei der langsamen Kristallisation aus wässeriger Lösung. Sie müssen im übrigen auf Grund des Gewichtsverlustes die leeren Käfige enthalten. Die bei 164°C neu auftretende Phase muß auf Grund der Zusammensetzung einem völlig wasserfreien ZnC_4O_4 entsprechen.

C.2.3.3 Kristallographische Daten

Die kristallographischen Daten wurden an Hand von Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen ermittelt: Die kristallographischen Daten der monoklinen Elementarzelle lauten:

a = 901.2 (0.2) pm
b = 1333.6 (0.3) pm = 99.33° (0.02)
c = 674.6 (0.2) pm

Aus Weissenbergaufnahmen konnten folgende Auslöschungen beobachtet werden:

hkl: h + k = 2n
h0l: l = 2n

Diese Interferenzbedingungen ergeben eine C-zentrierte Elementarzelle mit einer (010)-Gleitspiegelebene. Derartige Voraussetzungen erfüllen die Raumgruppen Cc und C2/c. Für die folgende Strukturbestimmung wurde die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe Cc verwendet. In Tab. 21 sind die kristallographischen Daten der Verbindung zusammengefaßt. Tabelle 86 (Anhang) enthält die relvanten Puverdaten.

Tabelle 21

Kristalldaten von $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Molekulargewicht	:	249.7
Kristallform	:	Stäbchen
Auslöschungsgesetze	:	hkl : h + k = 2n h0l : l = 2n
Raumgruppe	:	Cc - C_s^4
Gitterkonstanten	:	a = 901.2 (0.2) pm b = 1333.6 (0.3) pm = 99.33° (0.02) c = 674.6 (0.2) pm
Elementarzellenvolumen	:	V_{EZ} = 800.1·10^9 pm^3
Formeln pro Elementarzelle	:	z = 4
Experimentelle Dichte	:	ϱ_{ex} = 2.07 g/cm^3
Röntgenograpische Dichte	:	$\varrho_{rö}$ = 2.07 g/cm^3
Linearer Schwächungskoeffizient	:	μ = 29.77 cm^{-1} (MoK_α)
Zahl der gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexe	:	2639
Zahl der variablen Parameter	:	116
Richtigkeitsquotiente	:	R = 0.072 R_G = 0.061 R_G = 0.080

C.2.3.4 Strukturbestimmung

C.2.3.4.1 Messung der Intensitäten und Bestimmung der F_o-Werte

Für die Vermessung am AED wurde ein Stäbchen mit der Länge von 0.5 mm und der Dicke von 0.2mm ausgewählt. 3906 Reflexe wurden mit Mo-K_α - Strahlung bis zu einem Beugungswinkel von $\vartheta = 43^o$ vermessen. Von diesen waren 3271 symmetrieunabhängig. 632 Reflexe, deren $F_o \leq \sigma_{F_o}$ betrug, wurden als nicht beobachtet eingestuft und bei der Strukturbestimmung nicht berücksichtigt. Der lineare Schwächungskoeffizient betrug $\mu = 29.77 cm^{-1}$. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt.

C.2.3.4.2 Ermittlung der Lageparameter

Vom Kristallraum der Raumgruppe Cc gelangt man in den Pattersonraum, wenn man wie auf Seite 198 beschrieben vorgeht:

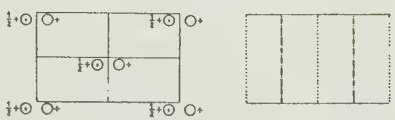
1) Fügt man zur Raumgruppe Cc ein Symmetriezentrum hinzu, so gelangt man in die Raumgruppe C2/c
2) Diese besitzt die Laue-Klasse 2/m
3) Unter Beibehaltung des Bravaisgittertyps gelangt man in die Raumgruppe C2/m, die die Symmetrie des Pattersonraumes, erzeugt durch die Raumgruppe Cc, erfüllt.

In Abbildung 17 sind die Punktlagen der Raumgruppen Cc und C2/m zusammengefaßt. Durch Interkombination aller Punktlagen zwischen den Koordinaten zweier Sätze erhält man die Pattersoninterkombinationen (Tab.22 und 23). Hierbei muß berücksichtigt werden, daß beim Interkombinieren zweier Punktlagen die zentrosymmetrischen Vektoren durch Vertauschen von Kopfzeile und erster Spalte zusätzlich erzeugt werden müssen (vgl. S. 197).

Abbildung 17

Darstellung der Raumgruppen Cc und C2/m (17)

Monoclinic *m* — *C* 1 *c* 1 — No. 9 — *Cc* / C_s^4



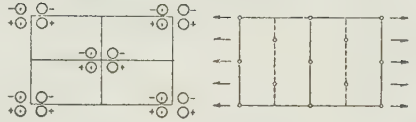
Origin on glide-plane *c*; unique axis *b* — 2ND SETTING

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions (0,0,0; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$)+	Conditions limiting possible reflections
4	*a*	1	x,y,z; $x,\bar{y},\frac{1}{2}+z$.	*hkl*: $h+k=2n$ *h0l*: $l=2n$; $(h=2n)$ 0*k*0: $(k=2n)$

Symmetry of special projections

(001) *c*1*m*; $a'=a$, $b'=b$ — (100) *p*g1; $b'=b/2$, $c'=c$ — (010) *p*1; $c'=c/2$, $a'=a/2$

Monoclinic 2/*m* — *C* 1 2/*m* 1 — No. 12 — *C*2/*m* / C_{2h}^3



Origin at centre (2/*m*); unique axis *b* — 2ND SETTING

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions (0,0,0; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$)+	Conditions limiting possible reflections
8	*j*	1	x,y,z; $\bar{x},\bar{y},z$; $\bar{x},y,\bar{z}$; $x,\bar{y},\bar{z}$.	General: *hkl*: $h+k=2n$ *h0l*: $(h=2n)$ 0*k*0: $(k=2n)$
				Special: as above, plus
4	*i*	*m*	$x,0,z$; $\bar{x},0,\bar{z}$.	no extra conditions
4	*h*	2	$0,y,\frac{1}{2}$; $0,\bar{y},\frac{1}{2}$.	
4	*g*	2	$0,y,0$; $0,\bar{y},0$.	
4	*f*	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	*hkl*: $h=2n$; $(k=2n)$
4	*e*	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$.	
2	*d*	2/*m*	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	no extra conditions
2	*c*	2/*m*	$0,0,\frac{1}{2}$.	
2	*b*	2/*m*	$0,\frac{1}{2},0$.	
2	*a*	2/*m*	$0,0,0$.	

Symmetry of special projections

(001) *cmm*; $a'=a$, $b'=b$ — (100) *pmm*; $b'=b/2$, $c'=c$ — (010) *p*2; $c'=c$, $a'=a/2$

Tabelle 22

Pattersoninterkombinationen der Raumgruppe Cc zwischen den Koordinaten zweier äquivalenter Sätze

	x_2, y_2, z_2	x_2, $-y_2$, $1/2+z_2$	$1/2+x_2$, $1/2+y_2$, z_2	$1/2+x_2$, $1/2-y_2$, $1/2+z_2$
x_1, y_1, z_1	u, v, w	u, b, e	1/2+u, 1/2+v, w	1/2+u, 1/2+b, e
x_1, $-y_1$, z_1	u, -b, e	u, -v, w	1/2+u, 1/2-b, e	1/2+u, 1/2-v, ww
$1/2+x_1$, $1/2+y_1$, z_1	1/2+u, 1/2+v, w	1/2+u, 1/2+b, e	u, v, w	u, b, e
$1/2+x_1$, $1/2-y_1$, $1/2+z_1$	1/2+u, 1/2-b, e	1/2+u, 1/2-v, w	u, -b, e	u, -v, w

$u = x_1 - x_2$
$v = y_1 - y_2$
$w = z_1 - z_2$
$b = y_1 + y_2$
$e = 1/2 + (z_1 - z_2)$

Tabelle 23

Zusammenfassung der Interkombinationen zwischen den Koordinaten zweier äquivalenter Positionen

u,	v,	w	u,	b,	e
u,	-v,	w	u,	-b,	e
-u,	v,	-w	-u,	b,	-e
-u,	-v,	-w	-u,	-b,	-e
1/2 + u,	1/2 + v,	w	1/2 + u,	1/2 + b,	e
1/2 + u,	1/2 -v,	w	1/2 + u,	1/2 - b,	e
1/2 - u,	1/2 + v,	-w	1/2 - u,	1/2 + b,	-e
1/2 - u,	1/2 - v,	-w	1/2 - u,	1/2 - b,	-e

Ein Vergleich der Tabelle 23 mit den in Abb.17 aufgeführten Punktlagen der Raumgruppe C2/m zeigt, daß die so erhaltene Pattersondarstellung der Raumgruppe Cc der Symmetrie der Raumgruppe C2/m gehorcht.

Interkombiniert man zwischen den Parametern eines Satzes äquivalenter Positionen ($x_1 = x_2$, $y_1 = y_2$, $z_1 = z_2$), so entartet das Pattersontripel (u,v,w) zu (0,0,0) und (1/2,1/2,0); das Tripel (u,b,e) zu (0,2y,1/2).

In Tabelle 24 sind nun die Maxima der vom Rechner ermittelten Pattersonsynthese dargestellt. Bei dieser Darstellung sind die Peakhöhen auf den Maximalpeak, der bei 999 liegt, skaliert. Deutlich findet man Abstufungen:

Einen sehr hohen Peak bei (0,0,0)
und (1/2,1/2,0)
einen etwas kleineren bei (0,1/2,1/2)
Nach einem noch niedereren, der bei (0.0000, 0.7932, 0.0000) liegt, fallen die Werte ohne größere Abstufungen kontinuierlich ab.

Bei der Interpretation der Pattersonsynthese wurde nun wie folgt vorgegangen:

Die höchsten Peaks bei (0,0,0) und (1/2,1/2,0) wurden den trivialen Maxima der C-zentrierten Zelle zugeordnet.

Tabelle 24

Auszug aus der Pattersonsynthese für $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

PATTERSON MAP 1 FOR ZNC4O4 * 4 H2O (MONOKLIN)

MAXIMUM = 999.10, MINIMUM = -78.68

MULTIPLIED BY .1588 (SCAN 3)

	ATOM		HEIGHT	X/A	Y/B	Z/C	S.O.F.	MOLECULE		ELEVATION
1	O	1	999.	0.0000	0.0000	0.0000	.2500	0		0.00
2	O	2	999.	.0000	1.0000	.0000	** .000	FROM	1	
3	O	3	999.	.5000	.5000	.0000	** .000	FROM	1	
4	O	4	783.	0.0000	.5000	.5000	.2500	0		0.00
5	O	5	783.	.5000	.0000	.5000	** .000	FROM	4	
6	O	6	783.	.5000	1.0000	.5000	** .000	FROM	4	
7	O	7	202.	0.0000	.7932	.5000	.5000	0		0.00
8	O	8	202.	.5000	.2932	.5000	** .000	FROM	7	
9	O	9	202.	.0000	.2068	.5000	** .000	FROM	7	
10	O	10	202.	.5000	.7068	.5000	** .000	FROM	7	
11	O	11	186.	.5000	.7947	0.0000	.5000	0		0.00
12	O	12	186.	.5000	.2053	-.0000	** .000	FROM	11	
13	O	13	186.	.0000	.2947	.0000	** .000	FROM	11	
14	O	14	186.	.0000	.7053	-.0000	** .000	FROM	11	
15	O	15	112.	.1954	.5803	.5081	1.0000	0		0.00
16	O	16	112.	.1954	.4197	.5081	** .000	FROM	15	
17	O	17	112.	.3046	.0803	.4919	** .000	FROM	15	
18	O	18	112.	.3046	.9197	.4919	** .000	FROM	15	
19	O	19	110.	.1962	.9201	.0062	1.0000	0		0.00
20	O	20	110.	.3038	.5799	-.0062	** .000	FROM	19	
21	O	21	110.	.1962	.0799	.0062	** .000	FROM	19	
22	O	22	110.	.3038	.4201	-.0062	** .000	FROM	19	

Der nächsthöchste Peak bei (0,1/2,1/2) entsprach den Zn-Zn-Vektoren. Da sich nun in der Elementarzelle 4 Zn-Atome befanden (z = 4) , und die Raumgruppe Cc nur eine allgemeine vierzählige Punktlage besaß, galten hier die Beziehungen, die aus der Kombination eines Satzes äquivalenter Positionen gewonnen wurden: Die Pattersontripel waren für diesen Fall durch die Parameter (0,2y,1/2),(0,-2y,1/2) usw definiert. Daraus folgte: Die x- und z-Parameter konnten beliebig festgelegt werden (floating origin); y erhielt man aus v des Pattersontripels:
u = 0.0000, v = 0.5000, w = 0.0000.
Da v = 2y = 0.5000 ist, ergab sich:
y = v/2 = 0.2500 bzw. -y = v/2 = -0.2500 = 0.7500.

Für die Lageparameter der Zn-Atome erhielt man, wenn man x = 0.0000 und z = 0.5000 setzte, folgende zwei Punktetripel:

Zn : 0.0000 0.2500 0.5000
und Zn : 0.0000 0.7500 0.5000

Beide Positionen waren einander äquivalent. Das zweite Tripel wurde für eine erste Differenzfouriersynthese verwendet. Ihr konventioneller R-Wert lag bereits bei R = 0.36. Sie enthüllte die Lagen der übrigen Atome mit Ausnahme derer des Wasserstoffs. Nach der Verfeinerung der isotropen Temperaturfaktoren und deren Umwandlung in Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren, sank der R-Wert auf R = 0.072. 53 Reflexe, die von der Extinktion besonders betroffen schienen, wurden bei den letzten Verfeinerungszyklen unterdrückt (($\bar{4}$00), ($\bar{2}$04), (023), ($\bar{2}$23), ($\bar{1}$13), ($\bar{2}$42), (132), ($\bar{1}$12), (402), (202), ($\bar{2}$02) ($\bar{4}$02), (041), (331), (131), (221), (021), (111), ($\bar{4}$20), ($\bar{1}$11), ($\bar{3}$30), (130), (330), (420), (020), (110), ($\bar{1}$10), ($\bar{2}$20), (220), (040), (240), ($\bar{3}$31), ($\bar{1}$31), (004), (410), ($\bar{1}$30), ($\bar{3}$10), (310), ($\bar{4}$20), (0$\bar{2}$0), (3$\bar{3}$0), (1$\bar{3}$0), ($\bar{4}$40), (440), (1$\bar{1}$1), (11$\bar{1}$), (0$\bar{2}$1), (1$\bar{3}$1), (3$\bar{3}$1), (0$\bar{4}$1), ($\bar{4}$02), ($\bar{1}$32)).

Die abschließende Differenzfouriersynthese war nur noch geringfügig gewellt. Das Minimum lag bei $1.8 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3, das Maximum bei $4.86 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3. Das Restmaximum kann den Abbruchwellen des Zn-Atoms zugeordnet werden. In Tabelle 25 sind die Atomparameter mit ihren anisotropen Temperaturfaktoren angegeben. Die berechneten und beobachteten Strukturfaktoren sind in Tabelle 93 (Anhang) zusammengestellt.

Tabelle 25

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$
(in der unteren Zeile ist jeweils die Standardabweichung angegeben)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
ZN	0.0000	.2496	0.0000	1.0000	.0183	.0149	.0200	-.0010	.0023	.0036
	0.0000	.0001	0.0000	0.0000	.0002	.0001	.0002	.0001	.0001	.0001
O1	-.1975	.3314	-.0203	1.0000	.0192	.0133	.0230	-.0032	.0008	.0023
	.0007	.0004	.0009	0.0000	.0018	.0015	.0018	.0013	.0014	.0011
O2	-.4945	.4578	.0079	1.0000	.0145	.0222	.0394	.0039	.0080	-.0021
	.0006	.0005	.0017	0.0000	.0019	.0024	.0031	.0021	.0018	.0019
O3	-.3058	.6663	-.0010	1.0000	.0201	.0113	.0232	-.0039	.0024	.0040
	.0007	.0004	.0009	0.0000	.0019	.0015	.0018	.0012	.0014	.0013
O4	-.0014	.5414	.0189	1.0000	.0216	.0168	.0293	-.0035	.0052	.0027
	.0007	.0005	.0015	0.0000	.0023	.0020	.0027	.0017	.0018	.0020
C1	-.2222	.4242	.0094	1.0000	.0086	.0077	.0206	-.0022	.0020	.0039
	.0005	.0003	.0011	0.0000	.0017	.0020	.0026	.0018	.0017	.0014
C2	-.3608	.4803	-.0004	1.0000	.0169	.0100	.0173	-.0028	.0013	-.0030
	.0006	.0004	.0012	0.0000	.0026	.0021	.0027	.0020	.0023	.0019
C3	-.2742	.5733	.0096	1.0000	.0303	.0191	.0110	.0010	.0044	-.0012
	.0007	.0004	.0012	0.0000	.0033	.0029	.0024	.0021	.0023	.0025
C4	-.1368	.5171	.0037	1.0000	.0175	.0177	.0179	.0033	.0055	.0073
	.0006	.0004	.0013	0.0000	.0026	.0027	.0029	.0023	.0024	.0021
H2O1	.0701	.2910	.3017	1.0000	.0233	.0326	.0213	-.0085	-.0057	.0146
	.0007	.0007	.0010	0.0000	.0025	.0030	.0026	.0022	.0021	.0023
H2O2	-.1256	.1302	.1048	1.0000	.0211	.0130	.0385	-.0010	.0104	.0021
	.0008	.0004	.0012	0.0000	.0024	.0019	.0035	.0021	.0022	.0019
H2O3	-.0673	.2159	-.2990	1.0000	.0528	.0313	.0230	-.0102	-.0047	.0136
	.0011	.0008	.0012	0.0000	.0047	.0033	.0031	.0027	.0031	.0033
H2O4	.1262	.3699	-.0911	1.0000	.0436	.0289	.0210	.0038	.0077	-.0000
	.0011	.0006	.0013	0.0000	.0042	.0033	.0024	.0023	.0025	.0030

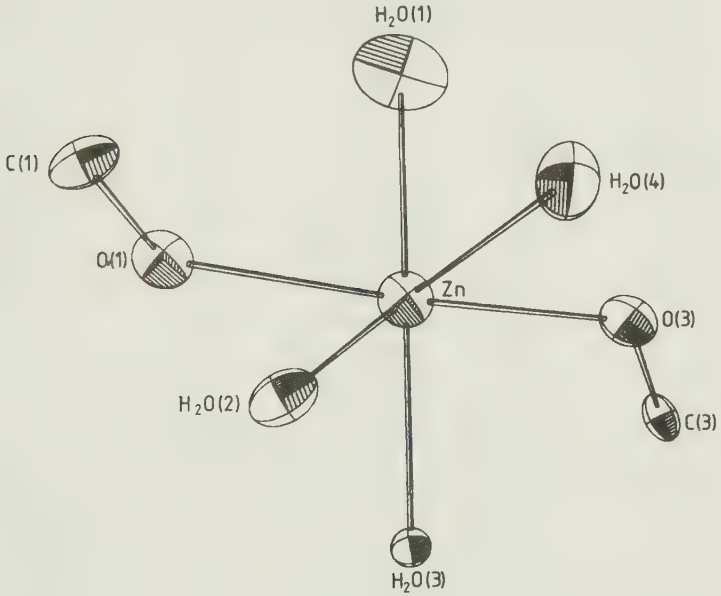
C.2.3.5 Strukturbeschreibung

C.2.3.5.1 Die Koordination der Zn-Atome

In Abbildung 18 ist die oktaedrische Koordination des Zn-Atoms dargestellt.

Abbildung 18

Koordination des Zn-Atoms



Das Zn-Atom wird in dieser Struktur von 4 H_2O-Molekülen und 2 O-Atomen, die von zwei Quadratatanionen stammen, koordiniert. Die Lage dieser Sauerstoffatome im Oktaeder ist transständig. Die H_2O-Zn-H_2O Winkel weichen alle von dem Idealwert 90° bzw. 180° ab (Tab. 26). Die Oktaeder sind also verzerrt. Dementsprechend sind auch die Abstände der Ligandatome zum Zentralatom nicht gleich. Dabei sind die O-Atome der Quadratsäure bis auf eine Ausnahme ($H_2O(3)$)dem Metallatom näher als die H_2O-Moleküle:

Zn - O . 207 pm
Zn - H_2O 210 - 212 pm

Alle gefundenen Abstände stehen im Einklang mit Werten, die man für Zn-O Bindungen in den verschiedensten Verbindungen gefunden hat (21). Für die Bindungsordnung des so koordinierten Zn-Atoms ergibt sich nach Brown (19) 2.01; dies kommt also dem Idealwert von 2.0 sehr nahe.

Tabelle 26

Interatomare Bindungswinkel (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im Zn-Oktaeder des $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

a) Bindungsabstände

Zn	-	O(1)	207.2 (0.6)
Zn	-	O(3)	207.4 (0.6)
Zn	-	$H_2O(1)$	210.5 (0.6)
Zn	-	$H_2O(2)$	214.0 (0.7)
Zn	-	$H_2O(3)$	205.4 (0.8)
Zn	-	$H_2O(4)$	211.4 (0.8)
O(1)	-	O(3)	414.5 (1.3)
O(1)	-	$H_2O(1)$	302.1 (0.9)
O(1)	-	$H_2O(2)$	285.6 (0.8)
O(1)	-	$H_2O(3)$	282.3 (1.0)
O(1)	-	$H_2O(4)$	307.4 (1.1)
O(3)	-	$H_2O(1)$	298.8 (0.8)
O(3)	-	$H_2O(2)$	311.8 (0.9)
O(3)	-	$H_2O(3)$	291.1 (0.8)
O(3)	-	$H_2O(4)$	282.8 (0.7)
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	425.3 (1.4)
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	289.5 (0.8)
$H_2O(1)$	-	$H_2O(4)$	297.8 (0.8)
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	306.6 (1.2)
$H_2O(2)$	-	$H_2O(4)$	295.2 (0.8)
$H_2O(3)$	-	$H_2O(4)$	415.5 (1.5)

Fortsetzung von Tabelle 26

b) Bindungswinkel						
O(1)	-	Zn	-	O(3)	176.04	414.5[+)]
O(1)	-	Zn	-	$H_2O(1)$	92.62	302.1
O(1)	-	Zn	-	$H_2O(2)$	85.35	285.6
O(1)	-	Zn	-	$H_2O(3)$	86.35	282.3
O(1)	-	Zn	-	$H_2O(4)$	94.48	307.5
O(3)	-	Zn	-	$H_2O(1)$	91.29	298.8
O(3)	-	Zn	-	$H_2O(2)$	95.42	311.8
O(3)	-	Zn	-	$H_2O(3)$	89.72	291.1
O(3)	-	Zn	-	$H_2O(4)$	84.92	282.8
$H_2O(1)$	-	Zn	-	$H_2O(2)$	177.85	425.3
$H_2O(1)$	-	Zn	-	$H_2O(3)$	88.01	289.5
$H_2O(1)$	-	Zn	-	$H_2O(4)$	89.69	297.8
$H_2O(2)$	-	Zn	-	$H_2O(3)$	94.12	306.6
$H_2O(2)$	-	Zn	-	$H_2O(4)$	88.17	295.2
$H_2O(3)$	-	Zn	-	$H_2O(4)$	177.42	415.5
Zn	-	O(1)	-	C(1)	131.80	306.8
Zn	-	O(3)	-	C(3)	135.73	310.9

C.2.3.5.2 Die Bindungsverhältnisse im $C_4O_4^{2-}$ Ion

In Tabelle 27 sind die Bindungsverhältnisse im $C_4O_4^{2-}$ Ion wiedergegeben:

Tabelle 27

Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im $C_4O_4^{2-}$ Ion der Verbindung $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

a) Bindungsabstände			
O(1)	-	O(2)	319.6 (0.8)
O(1)	-	O(4)	329.9 (0.8)
O(2)	-	O(3)	326.6 (0.7)
O(3)	-	O(4)	319.4 (0.8)
O(1)	-	C(1)	126.9 (0.5)
O(2)	-	C(2)	125.3 (0.4)
O(3)	-	C(3)	127.2 (0.6)
O(4)	-	C(4)	125.1 (0.5)
C(1)	-	C(2)	145.7 (0.4)

Fortsetzung von Tabelle 27

C(1)	-	C(4)	145.7 (0.5)		
C(2)	-	C(3)	146.1 (0.4)		
C(3)	-	C(4)	145.2 (0.5)		
b) Bindungswinkel					
O(2)	-	O(1)	-	O(4)	89.45
O(1)	-	O(2)	-	O(3)	90.22
O(2)	-	O(3)	-	O(4)	90.10
O(1)	-	O(4)	-	O(3)	89.66
C(2)	-	C(1)	-	C(4)	86.64
C(1)	-	C(2)	-	C(3)	89.07
C(2)	-	C(3)	-	C(4)	90.73
C(1)	-	C(4)	-	C(3)	89.36
O(1)	-	C(1)	-	C(2)	131.83
O(1)	-	C(1)	-	C(4)	136.79
O(2)	-	C(2)	-	C(1)	135.10
O(2)	-	C(2)	-	C(3)	135.41
O(3)	-	C(3)	-	C(2)	135.37
O(3)	-	C(3)	-	C(4)	133.43
O(4)	-	C(4)	-	C(1)	136.73
O(4)	-	C(4)	-	C(3)	133.47

Die C-C Abstände sind mit 145 pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Das Ringsystem des $C_4O_4^{2-}$ Ions ist jedoch nicht eben.Zwar sind die C-Atome alle in einer Ebene, doch sind die Sauerstoffatome mit 8 pm stark aus dieser ausgelenkt (Abb.19). Die 4 C-O Bindungen sind innerhalb der Fehlergrenzen paarweise gleich. Die beiden Paare unterscheiden sich um 2 pm. Die Unterschiede liegen damit etwas außerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Die beiden längeren bzw. kürzeren liegen transständig zueinander. Dies spricht dafür, daß hier im Anion kein ideal mesomeres System mehr vorliegt. Damit stimmt auch überein, daß dieses Anion keine (4/mmm)-Symmetrie hat, sondern nur noch eine (mm2)-Symmetrie. Die wichtigste Symmetriestörung liegt wohl darin, daß die transständigen O-Atome über bzw. unter der Ebene der

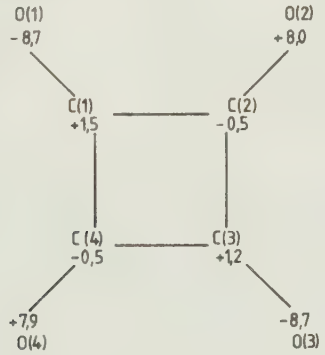
C-Atome liegen. Die Auslenkungen aus der Ebene, die parallel durch das Quadratatanion gelegt wurde, sind mit der Ebenengleichung in Abb. 19 dargestellt.

Abbildung 19

Auslenkungen (in pm)der Atome des $C_4O_4^{2-}$ Anions von einer durch das Molekül parallel gelegten und optimierten Ebene

Die Ebenengleichung lautet:

$-0.552x - 0.4003y + 6.6605z = -0.1696$

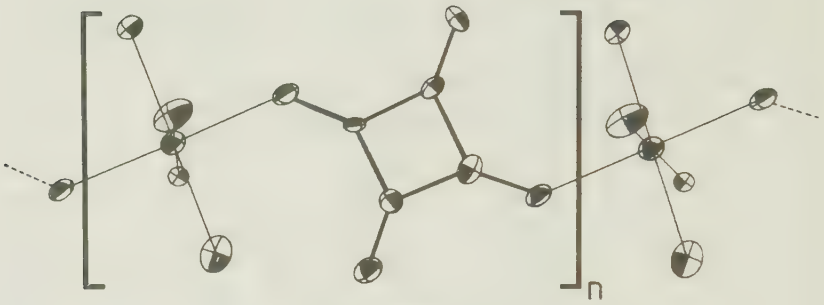


C.2.3.5.3 Die Verknüpfung der $Zn(H_2O)_4O_2$-Oktaeder zu Ketten der Zusammensetzung $(Zn(H_2O)_4(C_4O_4))_n$

Benachbarte Zn-Atome sind über ein gemeinsames Quadratatanion miteinander verknüpft. Die verknüpfenden O-Atome eines Anions (O(1), O(3)) sind transständig. Dadurch entsteht ein eindimensionaler Kettenverband (Abb. 20). Dieser ist jeweils um die verknüpfenden Sauerstoffatome gewinkelt. Der Zn-O(1)-C(1) Winkel beträgt 131.8°, der Winkel Zn-O(3)-C(3) 135.7° (Tab. 26). Die Identitätsperiode in Kettenrichtung erfasst jeweils ein Quadratatanion und einen Zn-Oktaeder. Die Zn-Atome und die Schwerpunkte der Quadratatanionen innerhalb einer Kette liegen auf einer Geraden.

Abbildung 20

Verknüpfung der $Zn(H_2O)_4O_2$-Oktaeder über das $C_4O_4^{2-}$ Anion zu Ketten



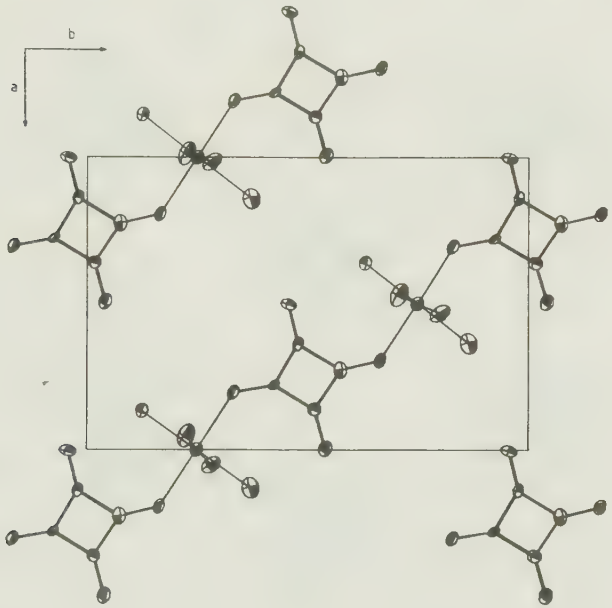
C.2.3.5.4 Die Anordnung der Ketten untereinander

Die einzelnen Ketten selbst liegen parallel zur [001] Ebene bei z = 0.0 und z = 0.5 (Abb. 21). Die Ketten bei z = 0.0 verlaufen in Richtung [110] , die bei z = 0.5 in Richtung [1$\bar{1}$0] (Abb.22). Aus den Längen der a- und b- Achsen ergibt sich somit, daß der Winkel zwischen den Kettenlängsachsen in den beiden z-Ebenen 68° beträgt. Diese Anordnung erlaubt die Ausbildung eines Wasserstoffbrückensystems, das im nächsten Kapitel besprochen wird.

Wie bereits erwähnt, kristallisiert die Verbindung in typischen langen Nadeln. Überraschenderweise verlaufen die Ketten, in deren Längsrichtung direkte Bindungen ausgebildet sind, nicht in Richtung der Stäbchenachse, sondern senkrecht dazu. Dafür spricht auch die leichte Spaltbarkeit des Kristalls senkrecht zur Nadelachse. Dies bedeutet, daß der Stapelung der Ketten übereinander in Richtung der c-Achse besondere Bedeutung zukommen muß. Tatsächlich liegen die Quadratatanionen benachbarter Ketten in Richtung der c-Achse mit ihren Schwerpunkten direkt übereinander und sind nahezu parallel (Abb.22).

Abbildung 21

Verlauf der parallel liegenden Ketten in der Elementarzelle (Ebene bei z = 0.0. In der Ebene bei z=0.5 sind die Kettenrichtungen entsprechend einer zweizähligen Achse gedreht)



Es entstehen so $C_4O_4^{2-}$ Säulen in Richtung der c-Achse, in denen die Anionen um 25.36° parallel zur a-b Ebene verdreht sind (Abb.22). Besonders hervorzuheben ist, daß entlang dieser Säulen, in denen formal keine Bindungen auftreten, die kürzesten C-C Abstände wesentlich kürzer sind als die kürzesten C-C Abstände zwischen benachbarten Graphitschichten (vgl. Tab. 28). Man kann daher eine Wechselwirkung zwischen den quasiaromatischen Dianionen postulieren. Ähnliche Abstände finden auch Werkema et al. im Dikaliumsalz $K_2C_4O_4 \cdot H_2O$ (13), in dem eine ähnliche Stapelung vorliegt.

Abbildung 22

Anordnung der einzelnen Ketten und Stapelung der Quadratat-anionen im $ZnC_4O_4 \cdot 4H_4O$

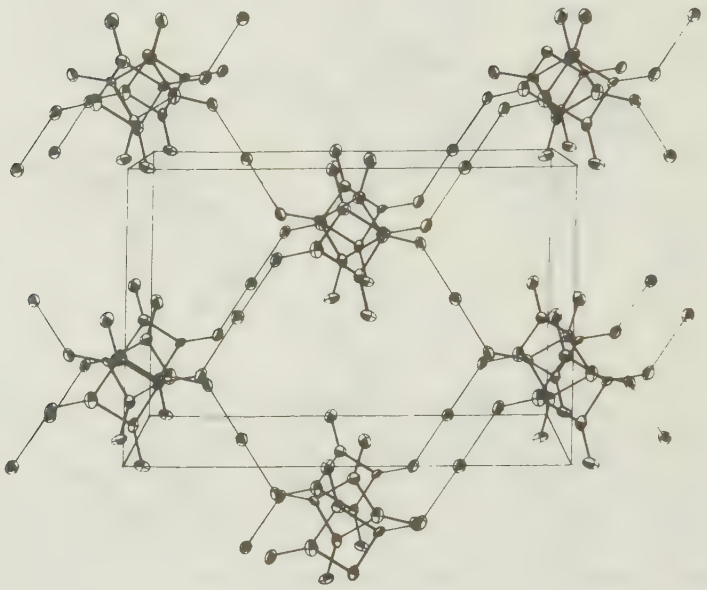


Tabelle 28

Abstände eines $C_4O_4^{2-}$ Anions zu seinen benachbarten $C_4O_4^{2-}$ Ionen ($C_4O_4^{2-}$('), und $C_4O_4^{2-}$('')) in pm (vgl. Abb. 23)

					Winkel (°)
C(3')	-	C(1)	-	C(3'')	164.3
d(pm)	327.5		353.5		
C(2')	-	C(2)	-	C(2'')	162.3
d(pm	341.4		341.4		

Fortsetzung von Tabelle 28

						Winkel (°)
	C(1')	-	C(3)	-	C(1'')	164.3
d(pm)		353.5		327.5		
	C(4')	-	C(4)	-	C(4'')	162.3
d(pm)		340.4		340.4		
	O(3')	-	O(1)	-	O(3'')	147.9
d(pm)		323.2		378.6		
	O(2')	-	O(2)	-	O(2'')	143.1
d(pm)		355.6		355.6		
	O(1')	-	O(3)	-	O(1'')	147.9
d(pm)		378.6		323.2		
	O(4')	-	O(4)	-	O(4'')	143.1
d(pm)		354.9		354.9		

C.2.3.5.5 Vorschlag für die Vernetzung der einzelnen Ketten durch Wasserstoffbrücken

Wie schon erwähnt, sind alle in der Verbindung vorkommenden H_2O-Moleküle am Zn-Atom gebunden. Die beobachteten O-H_2O-O Abstände sprechen dafür, daß sie alle an Wasserstoffbrücken beteiligt sind (Tab. 29). So ist der O-O Abstand: $H_2O(1)$-O(1) und $H_2O(1)$-O(4) nur 277.1 pm bzw. 280.4 pm lang. Der Abstand zu O(3) ist mit 298.8 pm wesentlich länger. Das gleiche gilt für die Abstände zu den Sauerstoffatomen der benachbarten H_2O-Moleküle. Man kann daher formulieren, daß das $H_2O(1)$ als Donormolekül zwei Wasserstoffbrücken zu je einem Sauerstoffatom zweier Quadratatanionen ausbildet.

Für das $H_2O(3)$ sind die Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken ähnlich. Dieses bildet Brücken zu O(3'') und O(2'') aus (Tab. 29). Das $H_2O(3)$ besitzt zwar zu O(1) ebenfalls einen sehr kurzen Abstand (282.3 pm), dennoch kann es zu diesem keine Donor-Brücken ausbilden, da die resultierenden H-O-H Winkel (O(1)-$H_2O(3)$-O(3'')) zu klein (69.7°) bzw. zu groß (O(1)-$H_2O(3)$-O(2'') : 156.0°) würden.

Tabelle 29

H_2O - O,(H_2O)-Abstände (in pm) und Winkel (in Grad)

a) Abstände

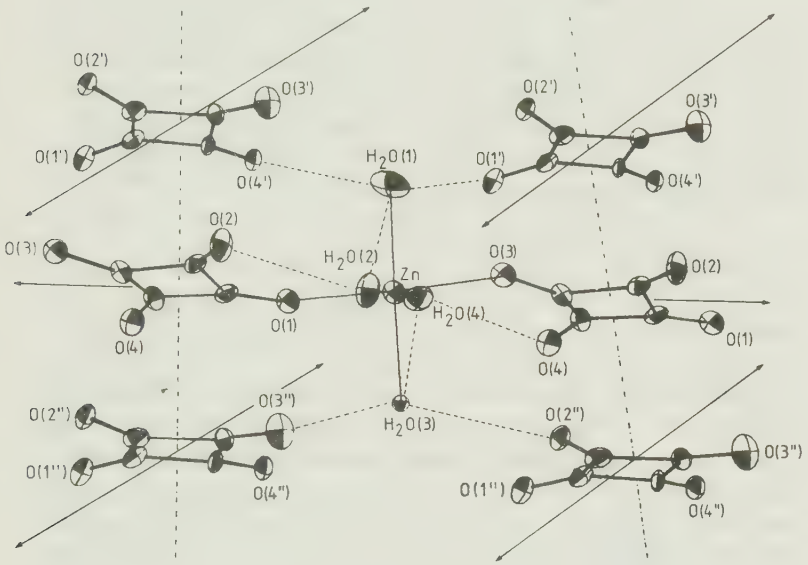
$H_2O(1)$	-	O(1')	277.1
$H_2O(1)$	-	O(3)	298.8
$H_2O(1)$	-	O(4')	280.4
$H_2O(2)$	-	O(1)	285.6
$H_2O(2)$	-	O(2)	271.1
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	295.2
$H_2O(3)$	-	O(1)	282.3
$H_2O(3)$	-	O(2'')	278.8
$H_2O(3)$	-	O(3'')	283.0
$H_2O(4)$	-	O(3)	282.8
$H_2O(4)$	-	O(4)	271.7
$H_2O(4)$	-	$H_2O(3)$	290.1

b) Winkel

O)1')	-	$H_2O(1)$	-	O(4')	117.7
O(1)	-	$H_2O(2)$	-	O(2)	144.0
O(1)	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	62.7
O(2)	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	118.5
O(1)	-	$H_2O(3)$	-	O(2'')	156.0
O(1)	-	$H_2O(3)$	-	O(3'')	69.7
O(2'')	-	$H_2O(3)$	-	O(3'')	116.9
O(3)	-	$H_2O(4)$	-	O(4)	146.7
O(3)	-	$H_2O(4)$	-	$H_2O(3)$	61.4
O(4)	-	$H_2O(4)$	-	$H_2O(3)$	119.6

Abbildung 23

Wasserstoffbrückensystem im $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (Teilansicht)
(Die Pfeile deuten den Verlauf der Ketten, die Strichpunkte den der C_4O_4-Säulen an)



$H_2O(2)$ und $H_2O(4)$ bilden Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen in der eigenen Kette aus. Sie verläuft für das $H_2O(2)$ vom O(2) zum $H_2O(1)$, für das $H_2O(4)$ vom O(4) zum $H_2O(3)$ (Abb. 23). Auch hier sind von den Abständen hergesehen noch weitere H-Brücken möglich. Es kann sich aber bei der Ausbildung solcher Brücken der H-O-H Tetraederwinkel nicht einstellen, so daß diese Möglichkeiten entfallen (Tab. 29).

Die Zugehörigkeit der Sauerstoffatome an den Kettenverbänden ist in Abb. 23 hervorgehoben. Daraus zeigt sich, daß das $H_2O(1)$ und das $H_2O(3)$ H-Brücken zu benachbarten Ketten ausbilden, während $H_2O(2)$ und $H_2O(4)$ Brücken innerhalb einer Kette ausbilden. Diese intrakatenare Brücke könnte mit zur Verzerrung des Quadratatanions in dieser Struktur beitragen.

C.3 Quadratsäurekomplexe mit Ni^{2+} und Mn^{2+}

Um zu prüfen wie stark sich die Übergangsmetalle auf die Struktur und auf Feinheiten im Bau des Quadratatanions auswirken, wurden auch vollständige Strukturanalysen des entsprechenden Ni-Komplexes als kubischer Käfig und des Mn-Komplexes als trikliner Käfig eingesetzt. Da beide Verbindungen mit den entsprechenden Zn-Quadratataten isotyp sind, konnte die Strukturbeschreibung stark abgekürzt werden. In den folgenden Abschnitten sind daher nur die Darstellung der Einkristalle, die relevanten Kristalldaten und vergleichende Betrachtungen aufgeführt.

C.3.1 $(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

C.3.1.1 Darstellung von Einkristallen

Einkristalle des $(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ konnten über die Gelkristallisation gewonnen werden:
Zu einem Gemisch von 6ml einer 2m Essigsäure, 3ml Wasser und 3ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$-Lösung werden unter Rühren 2.5ml einer 2m $Na_2H_2SiO_4$ Lösung zugetropft,und das Gemisch in Reagenzglas gefüllt. Nach 24h ist das Gel vollständig geliert. Das Gel wird nun mit 3ml einer 0.1m wässerigen $Ni(NO_3)_2$ Lösung überschichtet. Im Verlaufe von 3 Wochen wachsen im Gel kleine,farblose Würfel mit Kantenlängen bis zu 0.2mm heran.

Nachdem diese Größe erreicht war, wurde das Gel, wie auf Seite 19 beschrieben,aufgarbeitet.
Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

Ni:	24.90%	(ber. 25.20%)
C :	23.50%	(ber, 24.06%)
H :	2.36%	(ber. 2.52%)

Die Dichte der Verbindung wurde an einem Einkristall nach der Schwebemethode in einem Cyclohexan/Bromoform Gemisch zu 2.08 g/cm^3 bestimmt. In Tabelle 30 sind die Kristalldaten, in Tabelle 31 die Atomparameter der Verbindung zusammengefaßt. In Tabelle 94 (Anhang) sind die berechneten und beobachteten Strukturfaktoren aufgeführt.

Tabelle 30

Kristalldaten von $(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

Molekulargewicht	:	698.13
Kristallform	:	Würfel
Auslöschungsgesetze	:	hkO : h + k = 2n hhl : l = 2n
Raumgruppe	:	$Pn3n - O_h^2$
Gitterkonstanten	:	a = 1631.7 (0.4)pm
Elementarzellenvolumen	:	$V_{EZ} = 4343.9 \cdot 10^9$ pm^3
Formeln pro Elementarzelle	:	z = 8
Experimentelle Dichte	:	$\varrho_{ex} = 2.08$ g/cm^3
Röntgenographische Dichte	:	$\varrho_{rö} = 2.13$ g/cm^3
Linearer Schwächungskoeffizient	:	$\mu = 25.52$ cm^{-1} (MoK_α)
Zahl der gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexe	:	451
Zahl der variablen Parameter	:	51
Richtigkeitsquotiente	:	R = 0.089 R_W = 0.089 R_G = 0.064

Tabelle 31

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $NiC_4O_4 \cdot 2H_2O$
(in der unteren Zeile ist jeweils die Standardabweichung angegeben)

ATOM		X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
NI	24h	.2487	.2487	0.0000	.5000	.0177	.0131	.0131	-.0012	-.0007	.0007
		.0001	.0001	0.0000	0.0000	.0017	.0009	.0009	.0012	.0007	.0007
O1	48i	.1303	.0521	.2394	1.0000	.0233	.0293	.0614	-.0000	.0069	-.0024
		.0005	.0005	.0006	0.0000	.0056	.0052	.0063	.0041	.0039	.0037
O2	48i	.0507	.3694	.2544	1.0000	.0214	.0288	.0821	-.0038	-.0047	.0018
		.0005	.0005	.0006	0.0000	.0051	.0060	.0074	.0046	.0045	.0037
C1	48i	.0588	.0220	.2345	1.0000	.0287	.0363	.0597	-.0122	-.0053	-.0029
		.0008	.0007	.0008	0.0000	.0096	.0099	.0093	.0055	.0059	.0052
C2	48i	.0233	.4423	.2495	1.0000	.0311	.0107	.0463	.0036	-.0179	.0007
		.0006	.0006	.0008	0.0000	.0091	.0081	.0073	.0046	.0055	.0041
H2O	48i	.2878	.1137	.2084	1.0000	.0369	.0389	.0465	.0074	.0058	-.0093
		.0005	.0005	.0006	0.0000	.0053	.0049	.0057	.0041	.0036	.0039

C.3.1.2 Strukturbeschreibung

C.3.1.2.1 Die Koordination um die Ni-Atome

In Tab.32 sind die Bindungsabstände und Bindungswinkel, die im Ni-O Oktaeder vorkommen, zusammengefaßt. Die Ni-O Abstände betragen 211.6 pm und 213.8 pm. Habenschuss (1) findet in seiner $NiC_4O_4 \cdot 2H_2O$ Struktur mit 205.5 pm einen erheblich kürzeren. Im Gegensatz zu seiner Strukturbestimmung sind in der vorliegenden Arbeit die Ni-H_2O-Abstände kürzer als die Ni-O Bindungen Ni-H_2O : 206.9 pm (diese Arbeit) bzw. 208.4 pm (Habenschuss). Die mittleren Bindungsabstände betragen somit 211 pm bzw. 206 pm (Habenschuss). Daraus ergeben sich auch Unterschiede in den Bindungsordnungen: diese Arbeit: 2.2 , Habenschuss: 1.97. In der Literatur findet man einen Mittelwert für eine Ni-O Bindung von 208.5 pm (22). Der in dieser Arbeit gefundene Ni-O Abstand weicht somit vom Idealwert etwas ab.

Tabelle 32

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im Ni-Oktaeder

a) Bindungsabstände

Ni	-	O(1)	211.6 (0.5)
Ni	-	O(2)	213.8 (0.5)
Ni	-	H_2O	206.9 (0.6)
Ni	-	C(1)	312.8 (0.6)
Ni	-	C(2)	318.1 (0.7)
O(1)	-	O(1')	303.7 (1.6)
O(1)	-	O(2)	293.3 (1.5)
O(1)	-	H_2O	280.6 61.1)
O(1')	-	O(2')	312.6 (1.3)
O(1')	-	H_2O	309.3 (1.5)
O(2)	-	O(2')	312.6 (1.8)
O(2)	-	H_2O	287.3 (1.4)
O(2)	-	$H_2O(')$	308.6 (1.5)
O(1)	-	O(2')	425.4 (1.8)
O(1')	-	O(2)	425.4 (1.8)
H_2O	-	$H_2O(')$	413.8 (1.9)

Fortsetzung von Tabelle 32

b) Bindungswinkel

O(1)	-	Ni	-	O(1')	91.74	303.7[+)]
O(1)	-	Ni	-	O(2)	87.15	293.3
O(1)	-	Ni	-	O(2')	178.12	425.4
O(1)	-	Ni	-	H_2O	84.17	280.6
O(1)	-	Ni	-	H_2O(')	95.29	309.3
O(1')	-	Ni	-	O(2)	178.12	425.4
O(1')	-	Ni	-	O(2')	87.15	293.3
O(1')	-	Ni	-	H_2O	95.25	309.3
O(1')	-	Ni	-	H_2O(')	84.17	280.6
O(2)	-	Ni	-	O(2')	93.99	312.6
O(2)	-	Ni	-	H_2O	86.16	287.3
O(2)	-	Ni	-	H_2O(')	94.40	308.7
O(2')	-	Ni	-	H_2O	94.40	308.7
O(2')	-	Ni	-	H_2O(')	86.12	287.3
H_2O	-	Ni	-	H_2O(')	179.23	413.8

+) Abstand der Bindungswinkel einschließenden Eckatome (in pm)

C.3.1.2.2 Das Quadratatanion

Während im $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ (kubisch) zwei von den Bindungsabständen verschiedene Quadratatanionen vorliegen (Tab. 17), sind sie in der vorliegenden Ni-Struktur innerhalb der Fehlergrenzen gleich (Tab. 33). Hier treten auch nicht die extrem kurzen O-C Abstände von 122 pm auf, sondern sie liegen mit 126 - 127 pm zwischen denen einer C=O Doppelbindung (120 pm) (20) und denen einer C-O Einfachbindung (134 pm). Die C-C Abstände liegen mit 145 pm ebenfalls zwischen beiden Bindungsextrema. Diese Werte sind vergleichbar mit denen, die für das Dianion der Quadratsäure im Dikaliumsalz gefunden werden (13). Die Abweichungen der einzelnen Atome von einer Ebene, die parallel durch die Quadratatanionen gelegt wurde, sind denen , die im kubischen $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ gefunden werden sehr ähnlich (Abb. 24). Dies bedeutet, daß das eine Quadratatanion die Gestalt einer sehr flachen Schale besitzt (C_4O_4(I)), das andere hingegen leicht diedrisch verzerrt wird (C_4O_4(II)).

Tabelle 33

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im $C_4O_4^{2-}$ Anion der Verbindung $(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

a) Bindungsabstände

O(1)	-	O(1)	323.7 (1.1)
O(1)	-	C(1)	126.8 (1.4)
O(2)	-	O(2)	323.7 (1.2)
O(2)	-	C(2)	127.3 (1.3)
C(1)	-	C(1)	144.8 (1.7)
C(2)	-	C(2)	143.7 (1.5)

b) Bindungswinkel

O(1)	-	O(1)	-	O(1)	90.0
O(1)	-	C(1)	-	C(1)	132.6
O(2)	-	O(2)	-	O(2)	90.0
O(2)	-	C(2)	-	C(2)	133.5
C(1)	-	C(1)	-	C(1)	90.0
C(2)	-	C(2)	-	C(2)	90.0

Abbildung 24

Auslenkungen (in pm) der Atome des $C_4O_4^{2-}$ Anions von einer durch das Molekül parallel gelegten und optimierten Ebene

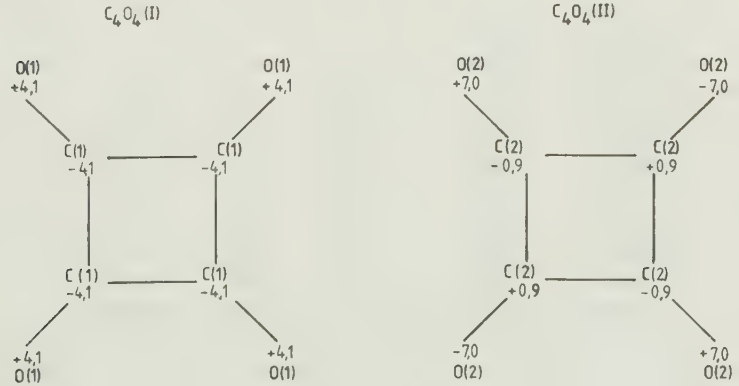
Die Ebenengleichungen lauten:

1) für C_4O_4 (I)

$16.3166z = 3.8626$

2) für C_4O_4 (II)

$-0.0046x + 0.0114y + 16.3166z = 4.0860$



C.3.1.2.2 Die Struktur des $(H_2O)_6$-Oktaeders

Der Oktaeder, der von den H_2O-Molekülen gebildet wird, ist im Hinblick auf die Bindungsabstände und Bindungswinkel derselbe wie im $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ (kubisch). Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 34 zusammengefaßt.

Auch hier bilden die einzelnen H_2O-Moleküle Wasserstoffbrükken nicht innerhalb des Oktaeders aus, sondern zu den Sauerstoffatomen zweier Quadratatanionen (vgl. Abb.10):

	O(1)	-	H_2O	-	O(2)	Winkel 119.6°
d(pm)		278.3		271.8		

Tabelle 34

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im $(H_2O)_6$-Oktaeder (vgl. Abb.9)

a) Bindungsabstände

$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	331.9
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	331.9
$H_2O(1)$	-	$H_2O(4)$	348.4
$H_2O(1)$	-	$H_2O(5)$	348.4
$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	481.1
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	348.4
$H_2O(2)$	-	$H_2O(4)$	481.1
$H_2O(2)$	-	$H_2O(5)$	331.9
$H_2O(2)$	-	$H_2O(6)$	481.1
$H_2O(3)$	-	$H_2O(4)$	331.9
$H_2O(3)$	-	$H_2O(5)$	481.1
$H_2O(3)$	-	$H_2O(6)$	348.4
$H_2O(4)$	-	$H_2O(5)$	481.1
$H_2O(4)$	-	$H_2O(6)$	331.9
$H_2O(5)$	-	$H_2O(6)$	331.9

b) Bindungswinkel

$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	63.3	348.4[+)]
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(4)$	90.0	481.1
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(5)$	58.3	331.9
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	46.4	348.4
$H_2O(3)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(4)$	58.3	331.9
$H_2O(3)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(5)$	90.0	481.1
$H_2O(3)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	46.4	348.4
$H_2O(4)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(5)$	60.0	348.4
$H_2O(4)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	43.6	331.9
$H_2O(5)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	43.6	331.9

+) Abstand der den Bindungswinkel einschließenden Eckatome (in pm)

C.3.2 $(MnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

C.3.2.1 Darstellung von Einkristallen

Zu 10 ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$ -Lösung werden 10ml einer 1m wässerigen Essigsäure gegeben. Die so gepufferte Lösung wird mit 10 ml einer 1m KBr-Lösung versetzt und zum Sieden gebracht. Dazu werden 10 ml einer ebenfalls siedenden 0.1m $Mn(NO_3)_2$ Lösung gegeben. Dann läßt man die Mischung abkühlen. Nach ca. 10 - 15 min erscheinen im Reaktionsgefäß erste farblose, würfelförmige Kriställchen. Man läßt die Lösung noch über Nacht stehen, filtriert die entstandenen Würfel ($\leq$ 0.2mm) ab und trocknet sie an der Luft.

Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

Mn:	24.70%	(ber. 24.00%)
C :	24.68%	(ber. 24.49%)
H :	2.28%	(ber. 2.63%)

Die Dichte der Verbindung wurde an einem Einkristall nach der Schwebemethode in einem Cyclohexan/Bromoform Gemisch zu 1.96 g/cm^3 bestimmt.

Die kristallographischen Daten der Verbindung sind in der Tab. 35, die Atomparameter in der Tab. 36, und die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren in Tab. 95 (Anhang) zusammengestellt.

Tabelle 35

Kristalldaten von $(MnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

Molekulargewicht	:	683.1
Kristallform	:	Würfel
Auslöschungsgesetze	:	keine
Raumgruppe	:	$P\bar{1} - C_i^1$
Gitterkonstanten	:	a = 829.4 (0.3)pm α=91.29° (0.02)
		b = 829.4 (0.3)pm β=91.29° (0.02)
		c = 830.4 (0.1)pm γ=86.72° (0.03)
Elementarzellenvolumen	:	$V_{EZ} = 570.0 \cdot 10^9 pm^3$
Formeln pro Elementarzelle	:	z = 3
Experimentelle Dichte	:	$\varrho_{ex} = 1.96\ g/cm^3$
Röntgenographische Dichte	:	$\varrho_{rö} = 1.99\ g/cm^3$
Linearer Schwächungs-koeffizient	:	$\mu = 32.31\ cm^{-1}$ (MoK_α)
Zahl der gemessenen symmetrie-unabhängigen Reflexe	:	3503
Zahl der variablen Parameter	:	154
Richtigkeitsquotiente	:	R = 0.060
		R_W = 0.053
		R_G = 0.085

Tabelle 36

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $MnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ (triklin)
(in der unteren Zeile ist jeweils die Standardabweichung angegeben)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
MN1	.5000	0.0000	0.0000	.5000	.0145	.0140	.0129	-.0021	-.0019	.0006
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0005	.0005	.0007	.0005	.0004	.0004
MN2	0.0000	.5000	0.0000	.5000	.0145	.0148	.0122	-.0022	-.0028	-.0009
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0005	.0005	.0007	.0005	.0004	.0004
MN3	0.0000	0.0000	.5000	.5000	.0134	.0150	.0132	-.0010	-.0027	.0004
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0005	.0005	.0007	.0005	.0004	.0004
C11	.4034	.2439	-.0131	1.0000	.0201	.0124	.0588	-.0019	-.0046	-.0018
	.0005	.0005	.0007	0.0000	.0019	.0017	.0034	.0019	.0020	.0014
O12	.3977	-.0105	.2407	1.0000	.0222	.0587	.0120	-.0021	-.0056	-.0027
	.0005	.0006	.0005	0.0000	.0020	.0031	.0025	.0021	.0017	.0020
O21	.0128	.4027	-.2440	1.0000	.0598	.0201	.0128	.0003	-.0023	.0008
	.0006	.0005	.0005	0.0000	.0031	.0019	.0025	.0017	.0020	.0019
O22	.2413	.6027	-.0113	1.0000	.0131	.0202	.0623	.0007	-.0039	.0022
	.0005	.0005	.0007	0.0000	.0018	.0019	.0035	.0021	.0019	.0014
O31	.0108	.2405	.3972	1.0000	.0590	.0127	.0205	-.0029	-.0012	-.0004
	.0006	.0005	.0006	0.0000	.0030	.0018	.0026	.0016	.0021	.0018
O32	.2435	.0128	.5968	1.0000	.0118	.0636	.0194	-.0037	-.0010	.0010
	.0005	.0006	.0006	0.0000	.0018	.0031	.0025	.0022	.0016	.0018
C11	.4570	.3844	-.0062	1.0000	.0155	.0147	.0376	.0000	-.0030	.0006
	.0006	.0006	.0008	0.0000	.0023	.0023	.0039	.0023	.0023	.0018
C12	.4539	-.0046	.3822	1.0000	.0143	.0383	.0192	-.0018	-.0029	-.0022
	.0006	.0008	.0008	0.0000	.0023	.0032	.0036	.0026	.0021	.0021
C21	.0056	.4567	.6170	1.0000	.0396	.0141	.0181	-.0006	-.0015	-.0015
	.0008	.0006	.0008	0.0000	.0033	.0023	.0036	.0021	.0025	.0021
C22	.3829	.5450	-.0045	1.0000	.0158	.0161	.0394	-.0001	-.0030	-.0009
	.0006	.0006	.0008	0.0000	.0024	.0023	.0040	.0024	.0023	.0018
C31	.0039	.3826	.4551	1.0000	.0381	.0176	.0171	-.0042	-.0014	-.0009
	.0008	.0007	.0008	0.0000	.0033	.0025	.0035	.0022	.0025	.0022
C32	.3831	.0053	.5419	1.0000	.0162	.0381	.0183	-.0012	-.0028	-.0013
	.0007	.0008	.0008	0.0000	.0024	.0033	.0035	.0025	.0022	.0022
H201	.2654	-.0759	-.0850	1.0000	.0245	.0319	.0299	.0012	-.0097	-.0086
	.0005	.0005	.0006	0.0000	.0020	.0023	.0028	.0020	.0018	.0017
H202	.0850	.2657	.0758	1.0000	.0282	.0236	.0305	.0056	-.0022	.0071
	.0005	.0005	.0006	0.0000	.0022	.0020	.0027	.0018	.0019	.0016
H203	.0760	-.0844	.2653	1.0000	.0317	.0288	.0218	-.0087	.0043	-.0020
	.0005	.0005	.0006	0.0000	.0023	.0022	.0026	.0018	.0018	.0017

C.3.2.2 Strukturbeschreibung

C.3.2.2.1 Die Koordination um die Mn-Atome

In Tabelle 37 sind die Bindungsabstände und die Bindungswinkel, die im Mn-Oktaeder auftreten, zusammengefaßt.

Tabelle 37

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in den Mn-Oktaedern

a) Bindungsabstände

Mn(1)	-	O(11)	213.7 (0.4)
Mn(1)	-	O(12)	219.5 (0.4)
Mn(1)	-	$H_2O(1)$	217.7 (0.4)
Mn(2)	-	O(21)	216.6 (0.4)
Mn(2)	-	O(22)	224.4 (0.4)
Mn(2)	-	$H_2O(2)$	213.2 (0.4)
Mn(3)	-	O(31)	219.4 (0.4)
Mn(3)	-	O(32)	216.5 (0.4)
Mn(3)	-	$H_2O(3)$	215.1 (0.4)

b) Kantenlängen in den Mn-Oktaedern

1) Oktaeder um Mn(1)

O(11)	-	O(12)	302.0 (0.6)
O(11)	-	O(12')	310.6 (0.6)
O(11)	-	$H_2O(1)$	299.1 (0.5)
O(11)	-	$H_2O(1')$	310.8 (0.5)
O(12)	-	$H_2O(1)$	294.5 (0.5)
O(12)	-	$H_2O(1')$	323.1 (0.6)

2) um Oktaeder Mn(2)

O(21)	-	O(22)	302.4 (0.5)
O(21)	-	O(22')	318.3 (0.6)
O(21)	-	$H_2O(2)$	294.7 (0.5)
O(21)	-	$H_2O(2')$	312.9 (0.6)
O(22)	-	$H_2O(2)$	290.2 (0.6)
O(22)	-	$H_2O(2')$	325.1 (0.6)

Fortsetzung von Tabelle 37

3) Oktaeder um Mn(3)

O(31)	-	O(32)	306.4 (0.5)
O(31)	-	O(32')	310.0 (0.6)
O(31)	-	$H_2O(3)$	293.4 (0.5)
O(31)	-	$H_2O(3')$	316.5 (0.6)
O(32)	-	$H_2O(3)$	291.2 (0.5)
O(32)	-	$H_2O(3')$	322.5 (0.6)

4) Diagonale in den Mn-Oktaeder

O(11)	-	Mn(1)	-	O(11')	427.3
O(12)	-	Mn(1)	-	O(12')	439.0
$H_2O(1)$	-	Mn(1)	-	$H_2O(1')$	435.3
O(21)	-	Mn(2)	-	O(21')	433.2
O(22)	-	Mn(2)	-	O(22')	444.8
$H_2O(2)$	-	Mn(2)	-	$H_2O(2')$	426.5
O(31)	-	Mn(3)	-	O(31')	432.9
O(32)	-	Mn(3)	-	O(32')	438.8
$H_2O(3)$	-	Mn(3)	-	$H_2O(3')$	430.2

c) Bindungswinkel um die Mn-Atome

1) um Mn(1)

O(11)	-	Mn(1)	-	O(12)	88.4
O(11)	-	Mn(1)	-	O(12')	91.6
O(11)	-	Mn(1)	-	$H_2O(1)$	87.8
O(11)	-	Mn(1)	-	$H_2O(1')$	92.2
O(12)	-	Mn(1)	-	$H_2O(1)$	84.7
O(12)	-	Mn(1)	-	$H_2O(1')$	95.3
C(11)	-	O(11)	-	Mn(1)	137.2
C(12)	-	O(12)	-	Mn(1)	134.9

2) um Mn(2)

O(21)	-	Mn(2)	-	O(22)	87.1
O(21)	-	Mn(2)	-	O(22')	92.9
O(21)	-	Mn(2)	-	$H_2O(2)$	86.6
O(21)	-	Mn(2)	-	$H_2O(2')$	93.4
O(22)	-	Mn(2)	-	$H_2O(2)$	83.5
O(22)	-	Mn(2)	-	$H_2O(2')$	96.5

Fortsetzung von Tabelle 37

C(21)	-	O(21)	-	Mn(2)	137.1
C(22)	-	O(22)	-	Mn(2)	134.5
3) um Mn(3)					
O(31)	-	Mn(3)	-	O(32)	89.3
O(31)	-	Mn(3)	-	O(32')	90.7
O(31)	-	Mn(3)	-	$H_2O(3)$	85.7
O(31)	-	Mn(3)	-	$H_2O(3')$	94.3
O(32)	-	Mn(3)	-	$H_2O(3)$	84.2
O(32)	-	Mn(3)	-	$H_2O(3')$	95.8
C(31)	-	O(31)	-	Mn(3)	136.7
C(32)	-	O(32)	-	Mn(3)	134.4

Auffallend sind die unterschiedlichen Bindungsabstände für die einzelnen Mn-Atome (im Zn-Salz (triklin) sind alle Zn-Atome gleich koordiniert, vgl.Tab.16). Die Mn-O Abstände schwanken zwischen 213.7 und 222.4 pm, die O-Mn-O Winkel von 83.5° bis 96.5° . Die Verzerrungen in den einzelnen Mn-Oktaedern sind nicht ungewöhnlich für das Mn-Atom. Ähnlich verzerrte Oktaeder weisen die Verbindungen $Mn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (23) und $Mn(HCOO) \cdot H_2O$ (24) auf. Die daraus resultierenden Bindungsordnungen liegen zwischen 2.08 und 2.10. Sie sind demnach nicht weit vom Idealwert entfernt.

C.3.2.2.2 Die Bindungsverhältnisse im $C_4O_4^{2-}$ Anion

Wie beim isotypen triklinen $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ muß man auch hier zwischen 3 verschiedenen Quadratatanionen unterscheiden.
Das C_4O_4(I) ist stark verzerrt. Von den C-O Bindungsabständen kommt es dem C_4O_4(III) in der vorher beschriebenen Zn-Struktur sehr nahe. O(11)-C(11) (Mn-Vb.): 127.0 pm, O(21)-C(21) (Zn-Vb.) : 127.5 pm , O(22)-C(22) (Mn-Vb.): 124.4 pm, O(31)-C(31) (Zn-Vb.) : 124.6 pm (Tab.38 und Tab.17). Dagegen unterscheidet es sich stark in den übrigen Bindungsabständen. So sind die O-O und die C-C Abstände zum Teil kürzer (O(11)-O(22) 319.3 pm (Δ_{Zn}= -3.9 pm), C(11)-C(22) 143.5 pm (Δ_{Zn}= -1.9 pm) , zum Teil aber länger: O(11)-O(22')= 327.7 pm (Δ_{Zn}= +4.5 pm)und C(11)-C(22')=148.1 pm (Δ_{Zn}=+3pm). Das Anion selbst ist sehr flach. Die maximalen

Auslenkungen von einer parallel durch das Molekül gelegten Ebene betragen nur 0.24 pm (Tab.39). Das C_4O_4(I) besitzt (mm2) Symmetrie.

Im Gegensatz dazu sind die beiden übrigen Anionen in ihren Bindungswinkeln und Bindungsabständen mit dem C_4O_4 (I) und C_4O_4(II) in der triklinen Struktur nahezu identisch (Tab.38 und 17). Sie besitzen (4/mmm)-Symmetrie.

Tabelle 38

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in den $C_4O_4^{2-}$ Ionen

a) Bindungsabstände			
1) C_4O_4 (I)			
O(11)	-	O(22)	319.3 (0.5)
O(11)	-	O(22')	327.7 (0.5)
O(11)	-	C(11)	127.7 (0.6)
O(22)	-	C(22)	124.4 (0.6)
C(11)	-	C(22)	143.5 (0.7)
C(11)	-	C(22')	148.1 (0.7)
2) C_4O_4 (II)			
O(12)	-	O(32)	324.5 (0.5)
O(12)	-	O(32')	323.9 (0.5)
O(12)	-	C(12)	125.6 (0.6)
O(32)	-	C(32)	125.6 (0.6)
C(12)	-	C(32)	146.3 (0.7)
C(12)	-	C(32')	147.7 (0.7)
3) C_4O_4 (III)			
O(21)	-	O(31)	324.1 (0.5)
O(21)	-	O(31')	324.1 (0.5)
O(21)	-	C(21)	125.6 (0.6)
O(31)	-	C(31)	126.0 (0.6)
C(21)	-	C(31)	146.4 (0.6)
C(21)	-	C(31)	146.8 (0.6)

Fortsetzung von Tabelle 38

b) Bindungswinkel

1) C_4O_4 (I)

O(22)	-	O(11)	-	O(22')	88.8
O(11)	-	O(22)	-	O(11')	91.2
O(11)	-	C(11)	-	C(22)	134.2
O(11)	-	C(11)	-	C(22')	137.1
O(22)	-	C(22)	-	C(11)	134.6
O(22)	-	C(22)	-	C(11')	134.2
C(22)	-	C(11)	-	C(22')	91.3
C(11)	-	C(22)	-	C(11')	88.7

2) C_4O_4 (II)

O(32)	-	O(12)	-	O(32')	89.7
O(12)	-	O(32)	-	O(12')	90.3
O(12)	-	C(12)	-	C(32)	134.6
O(12)	-	C(12)	-	C(32')	135.7
O(32)	-	C(32)	-	C(12)	136.0
O(32)	-	C(32)	-	C(12')	133.7
C(32)	-	C(12)	-	C(32')	89.7
C(12)	-	C(32)	-	C(12')	90.3

3) C_4O_4 (III)

O(31)	-	O(21)	-	O(31')	90.1
O(21)	-	O(31)	-	O(21')	89.9
O(21)	-	C(21)	-	C(31)	134.2
O(21)	-	C(21)	-	C(31')	136.0
O(31)	-	C(31)	-	C(21)	135.9
O(31)	-	C(31)	-	C(21')	133.9
C(31)	-	C(21)	-	C(31')	89.8
C(21)	-	C(31)	-	C(21')	90.2

Zur Atombezeichnung siehe Abb.12 ($ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$(triklin))

Tabelle 39

Auslenkungen (in pm) der Atome der $C_4O_4^{2-}$ Anionen von einer durch die Moleküle parallel gelegten und optimierten Ebene

Die Ebenengleichungen lauten:

1) für C_4O_4 (I)

$-0.4561x - 0.2563y + 8.2997z = -0.3562$

2) für C_4O_4 (II)

$0.2442x + 8.2862y - 0.4363z = -0.0960$

3) für C_4O_4 (III)

$8.2938x + 0.4305y - 0.2437z = 0.3371$

C_4O_4 (I)		C_4O_4 (II)		C_4O_4 (III)	
O(11)	+0.11	O(12)	+0.02	O(21)	+0.10
O(11')	-0.11	O(12')	-0.02	O(21')	-0.10
O(22)	+0.18	O(32)	+0.14	O(31)	+0.29
O(22')	-0.18	O(32')	-0.14	O(31')	-0.29
C(11)	-0.24	C(12)	-0.05	C(21)	-0.22
C(11')	+0.24	C(12')	+0.05	C(21)	+0.22
C(22)	-0.39	C(32)	-0.30	C(31)	-0.64
C(22')	+0.39	C(32')	+0.30	C(31')	+0.64

C.3.2.2.3 Die Koordination der im Mn-Oktaeder gebundenen Wassermoleküle

Die Koordination der Wassermoleküle, die direkt am Mn-Oktaeder gebunden sind, ist diesselbe wie in allen beschriebenen $MC_4O_4 \cdot 2H_2O$ Verbindungen: Sie koordinieren durch Besetzung zweier transständiger Oktaederpositionen die Mn-Atome. Untereinander bilden sie $(H_2O)_6$-Oktaeder, die in der vorliegenden Verbindung etwas verzerrt sind.(Tab. 40). Wasserstoffbrücken werden auch hier nur zu den Sauerstoffatomen der Quadratatanionen gebildet:

	O(32)	-	$H_2O(1)$	-	O(22)	Winkel 118.9°
d(pm)		275.9		276.8		
	O(11)	-	$H_2O(2)$	-	O(31)	Winkel 119.4°
d(pm)		275.3		276.9		
	O(12)	-	$H_2O(3)$	-	O(21)	Winkel 120.9°
d(pm)		278.1		278.4		

Tabelle 40

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im $(H_2O)_6$-Oktaeder
(zur Bezeichnung der einzelnen Moleküle siehe Abb. 15)

a) Bindungsabstände

$H_2O(1)$	-	$H_2O(1')$	474.4
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	338.5
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2')$	338.7
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	334.0
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3')$	339.1
$H_2O(2)$	-	$H_2O(2')$	483.4
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	334.0
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3')$	345.4
$H_2O(3)$	-	$H_2O(3')$	477.6

b) Bindungswinkel

$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(2')$	91.1
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	59.0
$H_2O(2)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3')$	61.3
$H_2O(2')$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	61.8
$H_2O(2')$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3')$	59.0
$H_2O(3)$	-	$H_2O(1)$	-	$H_2O(3')$	90.4
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(1')$	88.9
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	59.6
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(3')$	60.5
$H_2O(1')$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	59.4
$H_2O(1')$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(3')$	58.4
$H_2O(3)$	-	$H_2O(2)$	-	$H_2O(3')$	89.3
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(1')$	89.6
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(2)$	59.3
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(2')$	60.4
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(2')$	90.7

C.2.4 $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Bei der systematischen Untersuchung des Einflußes von Salzen auf die Bildung der verschiedenen Zn-Quadratat-Modifikationen wurde aus Na^+-reichen Lösungen eine weitere Zn-Quadratat-Phase erhalten. Diese Verbindung ist natriumhaltig und besitzt die Zusammensetzung $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Sie kristallisiert in sehr feinen, dünnen und durchsichtigen Plättchen. Für die Herstellung größerer Kristallmengen hat sich der Zusatz von Natriumacetat besonders bewährt.

C.2.4.1 Darstellung der Verbindung

Zu 10 ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$ Lösung werden 10 ml einer 1m wässerigen Essigsäure gegeben. Die so gepufferte Lösung wird nun mit 10ml einer 2m Natriumacetat Lösung vermischt. Diese Mischung wird mit 10ml 0.1m $Zn(NO_3)_2$ Lösung versetzt und stehengelassen. Innerhalb von 24h entstehen im Reaktionsgefäß farblose, sehr dünne Plättchen. Diese werden abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Die chemische Analyse zeigte, daß es sich bei dieser Phase um ein natriumhaltiges Zn-Quadratat handelte:

Zn:	14.50%	(ber. 14.74%)
C :	21.98%	(ber. 21.65%)
H :	2.94%	(ber. 2.71%)
Na:	10.89%	(ber. 10.38%)
	(als Differenz)	

Die Dichte der Verbindung wurde an einem Einkristall nach der Schwebemethode in einem Cyclohexan/Bromoform Gemisch zu 2.12 g/cm^3 bestimmt.

C.2.4.2 Thermischer Wasserabbau des $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Um Informationen über die Bindung der einzelnen Wassermoleküle zu erhalten, wurde ein thermischer Wasserabbau durchgeführt. Dazu wurde eine Probe (26.55 mg) in kleinen Temperaturintervallen erhitzt (max.11°C), und die Gewichtsabnahme verfolgt. Bei jeder

Temperatur wurde jeweils Gewichtskonstanz abgewartet, die in der Regel nach 24h eintrat. In Tabelle 41 und Abbildung 25 sind die erhaltenen Daten zusammengefaßt.

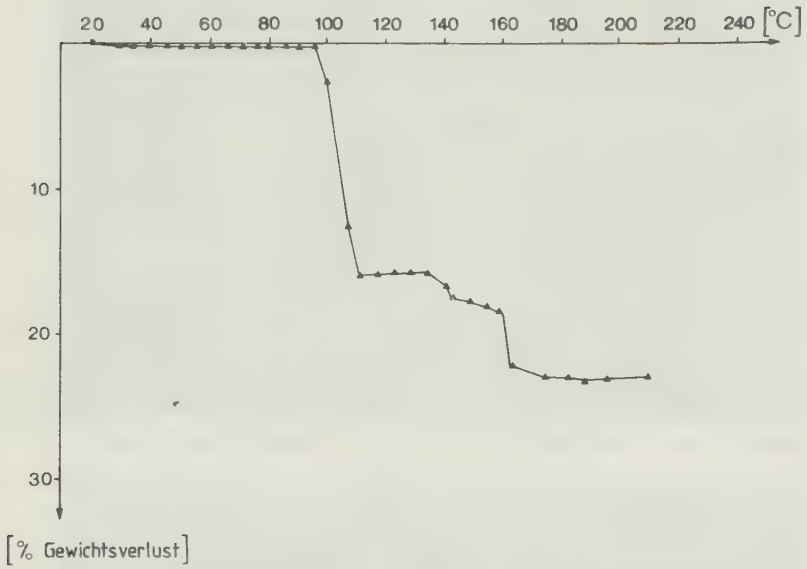
Tabelle 41

Thermischer Abbau von $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Temperatur (in Grad)	Gewicht der Probe (in mg)	Gewichts-verlust (mg)	Gewichts-verlust (%)
21	26.55	0.04	0.2
30	26.51	0.04	0.2
34	26.51	0.04	0.2
40	26.51	0.04	0.2
46	26.53	0.02	0.1
51	26.52	0.03	0.1
62	26.51	0.04	0.2
67	26.49	0.06	0.2
72	26.48	0.07	0.3
78	26.38	0.17	0.6
81	26.51	0.04	0.2
87	26.51	0.04	0.2
92	26.51	0.04	0.2
97	26.50	0.05	0.2
100	25.78	0.77	2.9
107	23.15	3.40	12.8
112	22.24	4.31	16.2
118	22.54	4.01	15.1
124	22.36	4.19	16.0
135	22.30	4.25	26.0
141	22.04	4.51	17.0
144	21.80	4.75	17.9
150	21.80	4.75	17.9
155	21.68	4.87	18.3
159	21.58	4.97	18.7
164	20.32	6.23	23.5
168	20.09	6.45	24.3
175	20.10	6.48	24.3
183	20.10	6.48	24.3
188	20.00	6.55	24.6
196	20.10	6.45	24.3
210	20.15	6.40	24.1

Abbildung 25

Thermischer Wasserabbau des $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$



Zwischen Raumtemperatur und 97°C beträgt der Gewichtsverlust nur 0.1% der Einwaage. Zwischen 100°C und 112°C beobachtet man eine sehr starke Gewichtsabnahme (16.2%). Diese entspricht dem Verlust von 4 H_2O-Molekülen (ber. 16.25%). Bei weiterem Erhitzen ist die Gewichtsänderung bis 135°C gering. Erst ab dieser Temperatur werden langsam in einem größeren Temperaturbereich die übrigen beiden Wassermoleküle abgegeben. Bei 164°C liegt die wasserfreie Verbindung $Na_2ZnC_4O_4$ vor, die auch bei weiterem Erhitzen bis auf 210°C keinen Gewichtsverlust mehr aufzeigt.

Die röntgenographische Untersuchung des Abbaus zeigt, daß der Einkristallcharakter bei der Entwässerung erhalten bleibt. Die a-Achse (s. folgenden Abschnitt), die in der Drehkristallaufnahme als Drehachse verwendet wurde, bleibt bei der Abgabe

der 4 H_2O-Moleküle völlig unverändert. Die beiden anderen Achsen ändern sich. Beim Wiederbefeuchten mit H_2O erhält man das ursprüngliche Gitter wieder zurück. Beim Anfeuchten mit Äthylenglykol tritt ebenfalls eine Solvatation ein. Die beiden im Äquator liegenden Achsen erreichen hier aber nicht die ursprüngliche Größe .

Beim Wiederbefeuchten mit DMSO und DMFA nehmen die Äquatorreflexe annähernd die gleiche Lage wie in der Ausgangsverbindung ein. Die Intensitätsverhältnisse sind allerdings stark verändert.

Die Entwässerung und die Resolvatation verlaufen somit zweifellos topochemisch. Da nur eine Achse unverändert bleibt, und zwei variabel sind, läßt sich ohne zusätzliche experimentelle Daten nicht entscheiden, ob eine Schichtverbindung mit falt- oder wellbaren Schichten und variablen Schichtabständen vorliegt, oder eine Kettenverbindung , in der sich zweidimensional der Abstand zwischen den benachbarten Ketten mit dem Solvat ändert. Die invariable Achse ist die a-Achse (696.9 pm).

Im Röntgendiagramm findet man eine ausgeprägte Fehlordnung. Bei der Drehung um die a-Achse sind die Reflexe im Äquator und in den Schichtlinien mit h = 2n scharf. In den Schichtlinien h = 2n + 1 findet man jedoch nur scharfe Bandenköpfe, von denen aus die Reflexe zu höheren ϑ - Werten hin abfallen. Derartige Beobachtungen sind von intercalationsfähigen Schichtverbindungen bekannt, in denen die übereinanderliegenden Schichten statistisch um rationale Beträge (z.B. a/2) gegeneinander verschoben sind. Eine ähnliche Fehlordnung wäre natürlich denkbar, wenn sich in einer Verbindung mit parallel liegenden Ketten diese parallel um ihre Längsachse statistisch um rationale Beträge (a/2) verschieben.

Nach der Rehydratisierung der bis zum 2-Hydrat abgebauten Verbindung liefert die Drehkristallaufnahme um die a-Achse für h = 2n scharfe Interferenzen wie in der Ausgangsverbindung. Im Weissenbergäquator treten jedoch keine scharfen Reflexe auf, sondern bei jedem Drehwinkel alle Reflexe gleich scharf und mit gleicher Intensität, d.h. gleichmäßig geschwärzte Linien über den ganzen Drehbereich, die in ϑ sehr scharf sind.

Abbildung 26 Okl - Äquator des $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$
(Ausgangspräparat)

Okl - Äquator des $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$
(Das Präparat wurde bei T = 110°C getrocknet
und mit H_2O resolvatisiert)

In der Abbildung 26 ist eine Kopie des Äquators der Ausgangsverbindung und der der rehydratisierten Verbindung dargestellt. Praktisch bedeutet dies, daß in jeder beliebigen Stellung des Kriställchens um die Drehachse alle erlaubten Äquatorreflexe (in der gewählten Aufstellung Okl) auftreten. Dies kann nur der Fall sein, wenn der Kristall aus gewellten oder eingerollten Schichten besteht, oder wenn Kettenbündel bei parallelen Kettenachsen statistisch gegeneinander orientiert sind.Die Aufklärung des tatsächlichen Sachverhaltes erscheint als eine reizvolle Aufgabe. Sie geht vom Zeitaufwand her allerdings über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus.

C.2.4.3 Die kristallographischen Daten der Verbindung

Die kristallographischen Daten der Verbindung wurden aus 25 genau positionierten Reflexen an einem Diffraktometer der Fa. Nonius (CAD 4) bestimmt. Sie lauten:

$$a = 696.9\ (0.1)\ pm$$
$$b = 2565.5\ (0.3)\ pm \qquad \beta = 114.15^{\circ}\ (0.08)$$
$$c = 846.4\ (0.1)\ pm$$

Die relevanten Pulverdaten sind in Tab. 87(Anhang) zusammengestellt.

Wegen der starken Fehlordnung in den Schichtlinien hkl (h = 2n + 1) konnte die Struktur bisher nicht gelöst werden. Auf Grund der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Ergebnisse der verschiedenen Quadratatstrukturen, des stöchiometrischen Verhältnisses und der Fehlordnung läßt sich aber ein gut begründetes Modell entwerfen. Dabei werden folgende Annahmen getroffen:

1. Das Zn-Atom ist wie in allen bisher beschriebenen Quadratatkomplexen wieder oktaedrisch umgeben. Zwei Oktaederplätze werden von den H_2O-Molekülen besetzt, die bei T = 112°C noch in der Verbindung bleiben. Die restlichen Koordinationsstellen werden von den Sauerstoffatomen des Quadratatanions eingenommen.

2. Aus dem Verhältnis Zn / Quadratatanion= 1:2 ergibt sich, daß jedes $C_4O_4^{2-}$ Ion nur mit zwei Sauerstoffatomen am Zn gebunden ist. Die übrigen 2 müssen entweder an das Na-Atom koordiniert sein, oder mit Wasserstoffbrücken an die vier leichter entfernbaren H_2O-Moleküle .

3. Die beiden am Zn-Atom koordinierten O-Atome des $C_4O_4^{2-}$ sind nicht an einem und demselben Zn-Atom chelatartig, sondern einzähnig an zwei verschiedenen gebunden.

4. Die Bedingungen 1 - 3 müssen so erfüllt werden, daß entweder eine Schicht oder eine kettenförmige Verbindung zustande kommt. Die Schichtverbindung müßte falt- oder wellbar sein. Dies ist nur sehr schwierig zu erfüllen, so daß ein Modell gerechtfertigt ist, dem eine Kettenform zugrunde liegt. Dieses ist in Abbildung 27 einmal in der Projektion in Längsrichtung, und einmal in der Projektion auf die Ebene senkrecht zur Längsrichtung dargestellt. Legt man die Atomabstände und Bindungswinkel der Käfigstruktur zugrunde, so müßte der Winkel zwischen der $Zn(O_4)$ - Ebene und der des Quadratatanions rund 61° betragen. In Kettenrichtung ergäbe sich eine Identitätsperiode von 690 pm (= a-Achse).

Ein scheinbarer Widerspruch zu diesem Modell ergibt sich aus der dreidimensionalen Pattersonsynthese. Sie liefert nämlich einen Zn - Zn Vektor in der a-Achse mit den Parametern (1/2,0,0). Die Auswertung der dreidimensionalen Pattersonsynthese ist erschwert durch die statistische Verschiebung um den Betrag a/2. Nimmt man an, daß nur 1/4 der Ketten um diesen Betrag verschoben ist, so muß ein Vektor (1/2, 1.0, 1.0) mit einer großen Häufigkeit auftreten. Für die endgültige Strukturbestimmung wird man hier wohl nach einem weniger fehlgeordneten Kristall suchen müssen. Oder aber man versucht die Struktur über eine zweidimensionale Pattersonprojektion und nach Trial und Error zu lösen.

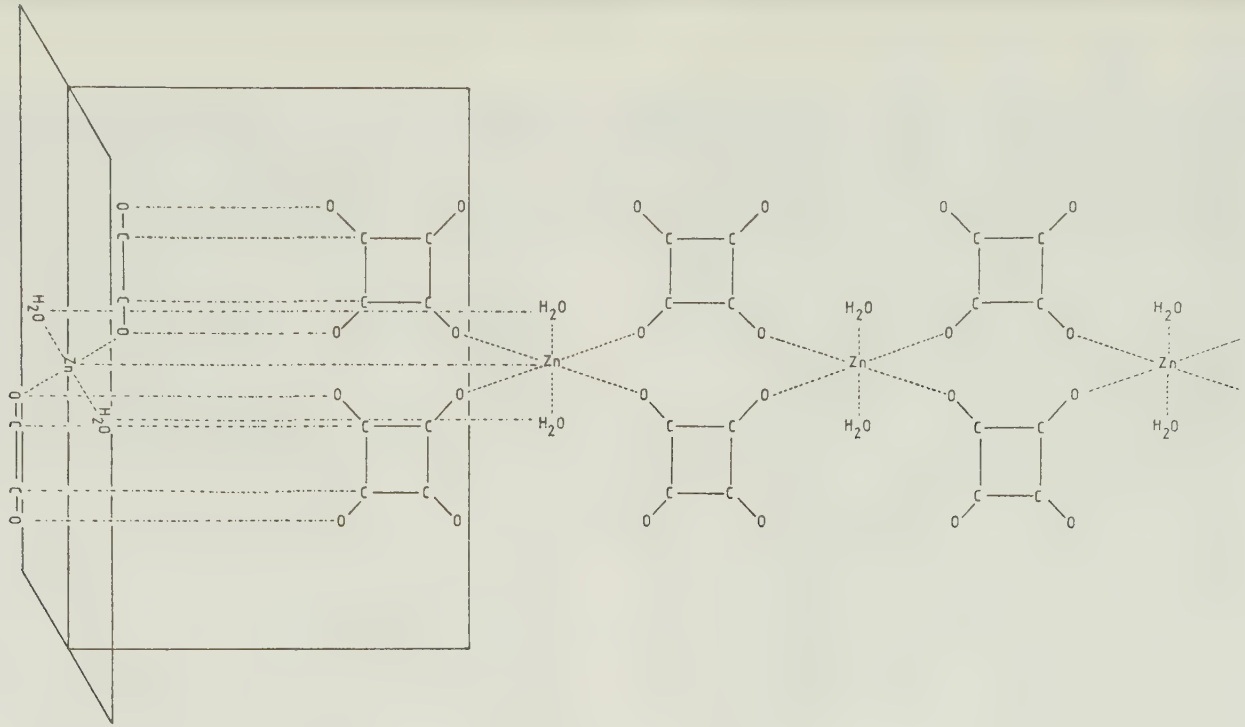


Abbildung 27

Strukturmodell der $(Zn(C_4O_4)_2)^{2-}$ Kette im $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (s. Text)

C.5 Einschlußverbindungen

C.5.1 Einleitung

Wie die Strukturbestimmungen der verschiedenen Übergangsmetallquadratate mit 2 H_2O pro Formeleinheit gezeigt haben, enthalten die einzelnen Teilwürfel sehr große Hohlräume, für die aus der Strukturanalyse nicht erkennbar ist, daß sie mit Atomen oder Molekülen besetzt sind. Bei der abschließenden Differenzfouriersynthese wurde z.B. im kubischen $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ eine Wellung von nur $1.15 \cdot 10^{-6} e/pm^3$ gefunden. Dieser Untergrund ist so gering, daß dort keine Moleküle lokalisiert sein können. Trotzdem hat die chemische Analyse gezeigt, daß pro Teilkäfig jeweils ein Essigsäure- und ein Wassermolekül zusätzlich gebunden sind. Diese Moleküle müssen offensichtlich im Käfiginnern hervorragend beweglich sein, so daß ihre Elektronen über das ganze Volumen verschmiert sind. Rechnet man mit einem Hohlraumvolumen von $1.8 \cdot 10^8 pm^3$, so ergäbe sich bei vollständiger Verschmierung eine mittlere Elektronendichte von $42/1.8 \cdot 10^8 pm^3 = 0.23 \cdot 10^{-6} e/pm^3$. Es liegt also kein Widerspruch vor. Offensichtlich handelt es sich in diesem Falle um eine Käfigverbindung oder ein Clathrat.

Käfigeinschlußverbindungen sind in den letzten Jahren aus verschiedenen Gründen interessant geworden, vor allem im Zusammenhang mit der Trennung von Gemischen, der Herstellung fester Gas- und Flüssigkeitsverbindungen, der Stabilisierung empfindlicher Substanzen, der Trennung von Racematen und der Konfigurationsbestimmung. Es war daher naheliegend, diese neuen Clathrate der Übergangsmetallquadratate näher zu untersuchen.

Bei den Clathraten unterscheidet man eine gerüstbildende Komponente und die eingeschlossenen Moleküle (Gastmoleküle). Zwischen beiden brauchen keine direkten chemischen Wechselwirkungen aufzutreten. Die Vielseitigkeit des Gerüstbildners hängt davon ab,
1. wie stabil das Gerüst chemisch und thermisch ist,
2. wie groß das Hohlraumvolumen ist, und
3. ob die Hohlraumwandung einen mehr hydrophoben oder mehr hydrophilen Oberflächencharakter besitzt.

Kinetische Größen werden schließlich durch die Dimensionalität der Käfigstruktur beeinflußt. Nach dieser Dimensionalität kann

man Kanal-, Schicht- und Gerüstkäfige unterscheiden. Dabei ist klar, daß sich dreidimensionale Gerüste am wenigsten an die Größe der Gastmoleküle anpassen können, während in Kanalverbindungen nur die zwei Dimensionen fixiert sind, die den Kanalquerschnitt bilden, in Kanalrichtung selbst dagegen ein Freiheitsgrad besteht. Schichtengitter als Käfige können sich unter Umständen unter Abstandsänderungen adaptieren; solche Einschlußverbindungen stellen je nach Ausmaß der Adaptionsfähigkeit einen Übergang zu den Intercalationskomplexen dar.

Die Nomenklatur und die Abgrenzung ist in der Literatur z.T. recht willkürlich vorgenommen. Dies zeigt sich z.B. in der Tabelle 42, die aus einem Artikel von W.Schlenk jr. (25) entnommen ist.

Tabelle 42 Einschlußverbindungen

Wirt	Hohlraum	Gast
Harnstoff	Kanal	geradkettige und schwach verzweigte Aliphate
Thioharnstoff	Kanal	verzweigte Aliphate, Cyclen
Perhydrotriphenylen	Kanal	Paraffine, Fettsäuren, Makromoleküle
Cyclodextrin	Kanal	Kohlewasserstoffe, Alkohole, Jod
Trimethylarsinpalladium(II)-bromid	Kanal	Dioxan
Di-(salicylaldehyd)-äthylen-diimin-kobalt(II)	Kanal	Sauerstoff
Zeolithe, Molekularsiebe	Kanal	Wasser, Ammoniak, Wasserstoff, Sauerstoff, Edelgase, Kohlewasserstoffe, u.a.
Hydrochinon	Käfig	Schwefeldioxid, Sauerstoff, Edelgase, u.a
Ammin-nickel(II)-cyanid	Käfig	Benzol, Phenol, u.a.
Wasser	Käfig	Chlor, Edelgase, Schwefelkohlenstoff, u.a.
Montmorillonit, Halloysit	Schicht	Pyridin, Alkaloide, Alkohole, u.a.
Zinkhydroxid	Schicht	Nitrophenole
Graphit	Schicht	Fluor, Sauerstoff, u.a.

Die darin aufgeführten Schichtclathrate mit den Wirtsgittern Montmorillonit, Halloysit, Graphit gehören zweifellos zu den Intercalationskomplexen. Bei ihnen lassen sich die Moleküle aus den Schichtzwischenräumen reversibel gegen andere austauschen, ohne daß intermediär die Wirtsstruktur zusammenbricht. Für den Ni-cyanid- Ammin-Komplex gilt ähnliches.

Zur schärferen Abgrenzung könnten zwei Kriterien zugrunde gelegt werden. Das eine wäre, daß die eingeschlossenen Moleküle ohne Zerstörung des Käfigs nicht wieder freigesetzt werden können. Das zweite Kriterium betrifft die stöchiometrischen Verhältnisse. Diese sollten in einem weiten Rahmen durch das abgerundete Verhältnis $\frac{\text{Hohlraumvolumen}}{\text{Molekülvolumen (der Gastmoleküle)}}$ als oberer Grenzwert der nichtstöchiometrischen Reihe gegeben sein.

Mit diesen Eingrenzungen bleiben von den Wirtsgittern der Tab. 42 nur noch die Kanaleinschlußverbindungen von Harnstoff, Thioharnstoff, mit Einschränkungen auch das Cyclodextrin. Von den Käfigeinschlußverbindungen verbleiben die Wasser- und Hydrochinonclathrate und wiederum nur mit Einschränkungen die zeolithischen Molekülsiebe. So wie bei den Schichtverbindungen die Anpassung des Schichtabstandes an den Platzbedarf zu den Intercalationsverbinungen führt, leitet bei den dreidimensionalen Käfigen bzw. Kanälen die zunehmende Aperturweite der Öffnungen zu den Verbindungen mit Molekülsiebcharakter über. Die leeren Käfige sind nicht stabil.

Über einen besonders stabilen Käfig haben kürzlich M.Kämper, M.Wagner und A.Weiß berichtet (26). Im $CdPt(CN)_6$ werden die Metallatome durch die CN-Gruppen räumlich vernetzt. Es entsteht eine flächenzentrierte Struktur vom Typ des Berliner Blaus. Sie besitzt acht Unterwürfel je Elementarzelle; pro Formeleinheit werden zwei Käfige gebildet. Dieses Wirstgitter ist auch als leerer Käfig stabil. Das Hohlraumvolumen selbst ist sehr klein; es werden daher nur kleine Moleküle bis zu einem Radius r = 218 pm (Xenon) eingeschlossen. Die Fensteröffnungen sind derart, daß sehr kleine Moleküle wie z.B. Neon unter Atmosphärendruck wieder entweichen (27).

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Übergangsmetallquadratate scheinen ein ähnlich stabiles Gerüst zu besitzen wie die

Übergangsmetallcyankomplexe. Auf Grund der Kristallstrukturbestimmung ist aber klar erkenntlich, daß das vorhandene Hohlraumvolumen wesentlich größer ist, und daß die Fensterweite an den Würfelecken deutlich kleiner sein muß, da die zugehörigen O-O Abstände 310 pm betragen.

C.5.2 Zur Frage der Existenz der leeren Käfige

Formal sollte man erwarten, daß die Hohlräume auch durch Wasser aufgefüllt werden können. In diesem Falle sollten bei niedrigen Temperaturen mehr H_2O-Moleküle eingeschlossen werden, als bei hohen Temperaturen. Bei der Darstellung des $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$ hatte sich jedoch gezeigt, daß bei Raumtemperatur nicht die Käfigstruktur sondern die wasserreichere Phase mit Kettenstruktur entsteht. Eine systematische Untersuchung, bei der die Verbindung bei verschiedenen Temperaturen auskristallisiert wurde, ergab, daß bei tiefer Temperatur nur die Kettenstruktur, bei hoher Temperatur nur die Käfigstruktur entsteht (Tab.43). Im Übergangsbereich (30^{o}- 50^{o}C) sind beide Phasen nebeneinander zu finden.

Tabelle 43

Ausbeuten und Zn-Quadratatphasen, die beim Auskristallisieren bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden

Temperatur (Grad C)	Ausbeute (% bezogen auf eingesetzte Quadratsäure)	Kristallform
86	33.36	Würfel
68		Würfel
40	59.69	Würfel + wenig Stäbche
38	60.90	Stäbchen + wenig Würfel
22.5	79.08	Stäbchen

Man könnte aus dieser Beobachtung folgern, daß die Käfigverbindung nur dann auftritt, wenn die Hohlräume mehr oder weniger aufgefüllt werden können, d.h. daß erst durch die Auffüllung die vo-

luminöse Struktur stabilisiert würde. Zur Deutung der experimentellen Befunde mußte man dann annehmen, daß die Hohlräume einen mehr oder weniger hydrophoben Charakter besitzen, so daß flüssiges Wasser nicht eingebaut werden kann. Erst bei höherer Temperatur, wenn die Wasserstoffbrücken weitgehend abgebaut sind, könnten einzelne H_2O-Moleküle, die weniger "hydrophil" sind, miteingebaut werden,und so die Käfigstruktur stabilisieren.

Sicher nehmen aber auch die Wechselwirkungen Zn-Hydratwassermoleküle mit steigender Temperatur zusehends ab. Es könnte sein, daß dadurch pro Zn-Atom nur mehr zwei H_2O-Moleküle gebunden,und statt zwei vier Koordinationsstellen für die Ausbildung des Käfigs mit den Quadratatanionen frei werden. In diesem Falle könnten eventuell auch die wasserfreien Käfige existieren.

Für die Existenz der wasserfreien Käfige spricht auch die Beobachtung, daß bei der Entwässerung:

$$\underset{\text{(Kettenstruktur)}}{ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O} \longrightarrow \underset{\text{(Käfigstruktur)}}{ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O} + 2\ H_2O$$

eindeutig die Käfigstruktur entsteht und röntgenographisch nachgewiesen werden kann (vgl. S. 62). Diese Verbindung enthält nur 2 H_2O Moleküle pro Formeleinheit.

C.5.3 Die wasserfreien Käfige

Falls die zweite Möglichkeit zutrifft, sollten sich die leeren Käfige aus wässeriger Lösung bereits bei Raumtemperatur bilden, wenn gleichzeitig Neutralmoleküle zugegen sind, die einerseits zu groß für den Einbau in die Käfige sind, die aber andererseits die Aktivität des Wassers stark vermindern. Als derartige Verbindung hat sich in diesem Zusammenhang die Ascorbinsäure besonders bewährt. Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:

Zu 50 ml 0.1m wässeriger Metallsalzlösung wurden unter Rühren 50 ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$ Lösung zugegeben. Als Metallsalze wurden verwendet: $Mn(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$. Alle Lösungen wurden vor dem Zusammengeben mit 1g Ascorbinsäure versetzt. Dadurch wurde in allen Versuchen der pH-Wert konstant gehalten und gleichzeitig mögliche Oxidationsreaktionen (besonders im Falle des Fe^{2+}) vermieden. Schon nach kurzer Zeit fielen würfelförmige Kristalle der Zusammensetzung

$MC_4O_4 \cdot 2H_2O$ aus. Nur beim Cu^{2+} war der Niederschlag gelb und sehr feinteilig. Die Zusammensetzung entsprach zwar der Formel $CuC_4O_4 \cdot 2H_2O$, die Debye-Scherrer Aufnahme deutete aber eher auf die Kettenverbindung hin. Eine solche Besonderheit ist für die Cu^{2+} Verbindung (d^9-Zustand) nicht verwunderlich. Die Pulveraufnahmen der Mn-, Fe-, Co- und Ni-Komplexe entsprachen der des kubischen $ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O$. Da alle erhaltenen Kristalle nur eine Größe ≤ 0.1 mm besaßen, konnten von diesen allerdings keine genauere Strukturanalyse durchgeführt werden.

In Tabelle 44 sind die analytischen Daten dieser Verbindungen zusammengefaßt. Sie sprechen dafür, daß beim Mn- und Zn-Quadratat das Käfiginnere leer ist, da die Differenzen der experimentellen und berechneten Werte innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Diese Wirtsgitter sind offensichtlich auch ohne Gastmoleküle stabil. Die vom Fe^{2+}, Co^{2+}, und Ni^{2+} gebildeten Käfige enthalten den Analysen nach in jedem zweiten Hohlraum zusätzlich ein H_2O-Molekül.

Tabelle 44

Analytische Daten der "leeren Käfige" $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$

M	analytische Daten (%)				Eigenschaften
	experimentell		berechnet		
	C	H	C	H	
Mn	23.5	1.94	23.6	1.99	farblose, kleine Würfel
Fe			23.6	1.96	
+ 0.5 H_2O	23.3	2.15	23.2	2.10	gelbe, kleine Würfel
Co			23.2	1.95	
+ 0.5 H_2O	22.8	2.03	22.8	2.06	rote, kleine Würfel
Ni			23.2	1.95	
+ 0.5 H_2O	22.7	2.16	22.7	2.07	grüne, kleine Würfel
Zn	22.5	1.96	22.5	1.89	farblose, kleine Würfel

C.5.4 Käfige $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ mit Gastmolekülen

C.5.4.1 Einschlußverbindungen mit in Wasser schwerlöslichen Gastmolekülen

Die Bildung der leeren Käfige läßt darauf schließen, daß das Käfiginnere hydrophob ist. Es müßte daher möglich sein, in diese Hohlräume hydrophobe Moleküle einzulagern. Ein Beispiel dafür sind die Clathrate mit verschieden chlorierten Kohlewasserstoffen. Für die Darstellung derartiger Clathrate ergaben sich experimentelle Probleme, da die bei der Synthese einzuschliessenden Moleküle wasserunlöslich sind. Von den nichtwässerigen Lösungsmitteln kommen aber nur solche in Frage, die selbst auf Grund ihrer Molekülgröße mit Sicherheit nicht in die Käfige eingebaut werden können.

Wie sich nach einigen Vorversuchen herausstellte, reicht aber eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser aus,um hydrophobe Moleküle aus dem Wasser heraus in die Käfige zu bringen. Wenn dafür gesorgt wird, daß das Kristallwachstum nicht zu rasch erfolgt, kann aus einem Zwei-Phasengemenge die schwerlösliche Komponente nachgeliefert werden. Als Standardvorschrift hat sich bewährt:

50 ml einer 0.1m wässerigen Metallsalzlösung (als Metallsalze wurden die in C.5.3 genannten verwendet) und 50 ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$ Lösung wurden je mit 1g Ascorbinsäure gepuffert und anschließend mit 25 ml der einzubauenden Substanz versetzt. Beide Mischungen wurden nun kräftig geschüttelt und zur Erreichung der Sättigungskonzentration ca. 15 min stehengelassen. Daraufhin wurden beide Lösungen zusammengegeben, und schon nach kurzer Zeit fielen kleine Würfelchen aus, die sich bevorzugt an der Grenzfläche: organische Phase - Wasser bildeten. Die so erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Die bevorzugte Ausscheidung an der Phasengrenze spricht dafür, daß man nur eine zur Keimbildung notwendige Konzentration der einzuschließenden Komponente gelöst haben muß. Wenn dann der Keim an der Phasengrenze wässerige Phase / einzubauende hydrophobe Verbindung weiterwächst, braucht kein besonderer Lösungsvorgang

mehr in der wässerigen Lösung dazwischen geschaltet sein. Allerdings ist man bei einer derartigen Verfahrensweise nicht sicher, ob man alle Käfighohlräume besetzen und auch voll auffüllen kann. Darüberhinaus besteht natürlich auch die Gefahr, daß Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte in der Einschlußverbindung angereichert werden, wenn diese sich in der wässerigen Phase besser lösen. Wegen dieser Einschränkungen ist es nicht sicher , ob die aus den Analysen abgeleiteten Formeln tatsächlich die obere Grenze für die Zusammensetzung der erhaltenen Clathrate darstellen. Die analytischen Daten der auf diese Weise dargestellten Zn-Quadratate sind in der Tabelle 45 zusammengestellt.

Tabelle 45

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen
$(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot$ x Gastmolekül

Gastmolekül	Molekül-+) volumen $10^8 pm^3$	Zahl der Gastmoleküle pro $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfig x =	Analytische Daten (%)					
			experimentell			berechnet		
			C	H	Cl	C	H	Cl
CH_2Cl_2	1.056	1.00	22.51	2.09	1.95	22.24	2.13	1.99
$CHCl_3$	1.337	1.00	20.77	1.89		20.54	1.72	
CCl_4	1.602	1.00				19.69	1.51	17.67
		0.8				20.17	1.58	14.70
		$\cdot 1H_2O$				19.70	1.80	14.36
		$\cdot 2H_2O$	20.22	2.28	14.06	19.26	2.01	14.04
Cl_2CHCH_3	1.32	1.00				22.76	2.16	
		$\cdot 1H_2O$	22.22	2.51		22.22	2.38	
$Cl_2CHCH_2CH_3$	1.64	1.00	24.48	2.61		23.93	2.53	
$CHBr_3$	1.45		23.72	2.52	3.38			

+) aus den Dichten der flüssigen Phasen berechnet (2)

Bei den Clathraten mit den chlorierten Kohlewasserstoffen zeigt sich, daß von CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und $Cl_2CHCH_2CH_3$ jeweils ein Molekül pro Käfig eingebaut wird. Beim Cl_2CHCH_3 und CCl_4 wären die C- und H-Werte gut zu deuten, wenn man annähme, daß zusätzlich zu den organischen Molekülen noch Wasser mit eingebaut wird (Tab. 45). Aus sterischen Gründen und unter Berücksichtigung der Hydrophobie erscheint dies jedoch unwahrscheinlich. Eine plausiblere Annahme ist hier, daß neben der Käfigeinschlußverbindung die kettenförmige Phase mit 4 H_2O pro Zn-Atom als Verunreinigung mitentsteht. Beimengungen mit dieser Verbindung sind in Röntgenroutineaufnahmen erst bei Gehalten über 15% einfach zu erkennen.

Bei dem Einschluß des $CHBr_3$ wurde auf eine weitergehende Auswertung verzichtet, da offensichtlich Gemenge vorlagen. Der experimentell gefundene Bromgehalt von 3.38% spricht aber eindeutig dafür, daß $CHBr_3$ tatsächlich eingebaut wird. Dies geht auch aus dem Massenspektrum hervor. Die Freisetzung von $CHBr_3$ setzt hier bei $T = 140^{\circ}C$ und $p = 10^{-2}$ Torr ein.

Tabelle 46

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen
$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot x\ CH_2Cl_2$

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)$-Käfig x =	analytische Daten (%)			
		experimentell		berechnet	
		C	H	C	H
Mn	1.00	22.02	2.40	22.49	2.02
Fe	1.00	21.87	2.30	22.39	2.03
Co	1.00	21.39	2.37	22.14	1.98
Fe	1.00	21.24	2.50	22.16	1.99
Cu	1.00	21.75	2.06	21.71	1.95
Zn	1.00	21.27	2.02	21.54	1.93

Die Versuche, Dichlormethan in die verschiedenen Übergangsmetallquadratate einzubauen, geben nur bei den Cu- und Zn-Quadratataten eindeutige Ergebnisse (Tab. 46). Hier wird ein CH_2Cl_2-Molekül pro Käfig aufgenommen. In allen anderen Fällen müßte man annehmen, daß gleichzeitig noch Wasser mit eingeschlossen wird. Auch hier ist deshalb die Annahme gerechtfertigt, daß die wasserreiche Kettenstruktur mit entsteht. Im Falle der Ni-Verbindung ist diese Beimengung auch röntgenographisch erkennbar.

Ähnliche Überlegungen gelten für den Einbau von $CHCl_3$ in die Käfige mit Fe, Co und Ni . Auch hier fällt das Ni wieder besonders stark heraus (Tab. 47).

Tabelle 47

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen
$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot x\ CHCl_3$

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfig x =	analytische Daten (%)			
		experimentell		berechnet	
		C	H	C	H
Mn	1.00	21.25	1.93	21.46	1.80
Fe	1.00	21.25	2.18	21.38	1.80
Co	1.00	21.75	2.01	21.12	1.76
Ni	1.00	21.45	2.35	21.13	1.76
Zn	1.00	20.77	1.89	20.54	1.72

Bei den Versuchen, CCl_4 in die Käfige einzubauen, bereitet die Deutung der analytischen Daten größere Schwierigkeiten. Sie wird auch nicht besser, wenn man die konkurrierende Bildung von 4-Hydrat mit einbezieht. In Tabelle 48 ist ein anderer Deutungsversuch unternommen, bei dem neben CCl_4 auch H_2O in den Käfigen angenommen wurde.

Tabelle 48

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ Käfig x =	Analytische Daten (%)							
		experimentell				berechnet			
		M	C	H	Cl	M	C	H	Cl
Mn	1.0					21.66	20.51	1.58	18.40
	0.8					22.50	21.03	1.64	15.33
	$+H_2O$	20.6	20.74	1.62	14.56	22.01	20.52	1.87	14.97
Fe	1.0					21.92	20.43	1.57	18.34
	0.9					22.37	20.69	1.60	16.84
	$+H_2O$	21.4	20.28	1.68	16.71	21.84	20.20	1.83	16.44
Co	1.0					22.87	20.19	1.55	18.12
	0.8					23.80	20.69	1.62	15.09
	$+H_2O$					23.24	20.20	1.84	14.73
	$+2H_2O$	22.1	20.39	1.90	13.92	22.70	19.74	2.06	14.39
Ni	1.0					22.81	20.20	1.56	18.13
	0.8					23.75	20.71	1.62	15.10
	0.65					24.50	21.12	1.67	12.66
	$+H_2O$					23.90	20.60	1.90	12.35
	$+2H_2O$	22.6	20.17	2.01	11.07	23.33	20.11	2.11	12.05
Zn	1.00					24.76	19.69	1.51	17.67
	0.8					25.75	20.17	1.58	14.70
	$+H_2O$					25.15	19.70	1.79	14.39
	$+2H_2O$	24.4	20.22	2.26	14.06	24.58	19.26	2.01	14.04

Es könnte aber auch sein, daß hier noch eine dritte Phase zu berücksichtigen ist. Röntgenographisch ist diese jedoch nicht erkennbar, so daß weitergehende Annahmen hierzu sehr spekulativ würden. Der Einbau von CCl_4 steht dennoch insgesamt außer Zweifel.

Im Gegensatz zu den Verbindungen mit den chlorierten Kohlewasserstoffen führt der Einbau von CH_3NO_2 zu sehr viel einheitlicheren Produkten. Lediglich für die Ni-Verbindung wird ein etwas zu hoher H-Gehalt gefunden (Tab. 49).

Tabelle 49

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindung
$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot x\ CH_3NO_2$

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfig x =	Analytische Daten (%)					
		experimentell			berechnet		
		C	H	N	C	H	N
Mn	1.0	22.95	2.39	2.14	23.29	2.24	2.09
Fe	1.0	22.76	2.42	2.14	23.20	2.23	2.08
Co	1.0	22.62	2.41	2.11	22.88	2.20	2.05
Ni	1.0	21.99	2.71	2.11	22.31	2.20	2.06
Cu	1.0	22.31	2.24	2.00	22.43	2.16	2.01
Zn	1.0	22.51	2.09	1.95	22.94	2.13	1.99

Bei den in Wasser schwerlöslichen Gastkomponenten wird die Ausbildung des Clathrates offensichtlich auch durch die Lösungsgeschwindigkeit der Gastmoleküle im Reaktionsgemisch und durch die die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflußt. Zum besseren Verständnis sind hier noch weitere Untersuchungen notwendig. Es ist zu erwarten, daß man reinere Phasen erhält, wenn man in die mit der Gastkomponente gesättigte Lösung die restlichen Reaktanden sehr langsam eintropft, so daß keine stärkere Übersättigung entstehen kann, und gleichzeitig als Kristallkeime unabhängig hergestelltes Clathrat zugibt.

C.5.4.2 Einschlußverbindungen mit wasserlöslichen Gastmolekülen

Wie die chemischen Analysen der röntgenographisch untersuchten Käfigstrukturen zeigten, wurde Essigsäure mit einem H_2O-Molekül in die Hohlräume eingebaut. Daher lag es nahe, auch weniger hydrophobe Verbindungen wie Alkohole, Äther, Ketone usw. als Gastmoleküle einzusetzen. Beim Einbau dieser Verbindungen wurde wie folgt vorgegangen:

Zu 25 ml einer 0.1m wässerigen Metallsalzlösung und 25 ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$ Lösung wurden je 12.5ml der einzubauenden Gastmoleküle gegeben. Dann wurden beide Mischungen zusammengegeben. Schon nach kurzer Zeit fielen in der Lösung kleine würfelförmige Kriställchen aus. Die Lösung wurde noch über Nacht stehengelassen, dann wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und an der Luft getrocknet.

In Tabelle 50 sind die analytischen Daten der vom Zn-Quadratat gebildeten Clathrate zusammengefaßt.

Tabelle 50

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot$ x Gastmolekül

Gastmolekül	Molekülvolumen+) $10^8 pm^3$	Zahl der Gastmoleküle pro $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfig x =	Analytische Daten (%)			
			experimentell		berechnet	
			C	H	C	H
CH_3OH	0.67	1.0	23.25	2.40	23.17	2.36
CH_3CN	0.87	1.0	24.24	1.93	24.66	2.20
C_2H_5OH	0.96	1.0	24.40	2.60	24.28	2.62
$HOCH_2CH_2OH$	0.92	1.0	24.32	2.37	23.93	2.56
$(CH_3)_2CHOH$ $+H_2O$	1.28+0.3	1.0	25.11	2.90	25.10	3.20
$(CH_3)_2CO$ $+H_2O$	1.24+0.3	1.0	25.59	2.66	25.13	2.79
$(CH_3)_3COH$	1.56	0.8	25.50	2.79	26.08	2.86
$HO(CH_2)_4OH$	1.47	0.75	25.41	2.52	25.44	2.76
Dioxan + H_2O	1.42+0.3	1.0	25.50	3.05	25.73	2.95
$THF \cdot H_2O$	1.24+0.3	1.0	26.42	2.98	26.30	3.01

+) aus den Dichten der flüssigen Phasen berechnet (2)

Überraschend ergibt sich im vorliegenden Falle kein einfacher Zusammenhang zwischen der Zahl der pro Käfig eingeschlossenen Moleküle und dem Molekülvolumen. Obwohl in der Reihe der untersuchten Alkohole Methanol, Äthanol, Isopropanol und t-Butanol das Molekülvolumen von $0.67 \cdot 10^8$ pm^3 bis auf $1.564 \cdot 10^8 pm^3$ ansteigt, werden mit Ausnahme des t-Butanols immer nur ein Molekül pro Käfig gebunden.Beim t-Butanol sinkt dieser Wert auf 0.8 ab; dies bedeutet, daß von 5 Käfigen im Mittel einer unbesetzt bleibt. Am Molvolumen kann dies nicht liegen, denn mit Isopropanol werden alle Käfige aufgefüllt und pro Alkoholmolekül ein Wassermolekül zusätzlich mit eingeschlossen. Die Summe der Molekülvolumina Isopropanol + H_2O sind dem Molekülvolumen des t-Butanols ähnlich. Dioxan wird ebenfalls mit einem H_2O-Molekül in die Käfige eingebaut. Die Summe der Molekülvolumina Dioxan+ H_2O ist sogar erheblich größer als das des t-Butanols. Auffallend ist auch, daß beim Butandiol (1,4) nur drei von vier Käfigen gefüllt werden.

Zur weiteren Aufklärung wird es notwendig sein, den Zusammenhang zwischen eingebauter Menge und Gleichgewichtskonzentration in der Lösung zu untersuchen. Falls sich hierbei besondere spezifische Wechselwirkungen zwischen Käfigwand und Gastmoleküle herausstellen, könnten Versuche interessant sein, die Verbindungen eventuell zur Stofftrennung einzusetzen.

Vom Hohlraumvolumen her sollte es eigentlich möglich sein jeweils zwei Methanolmoleküle in einen Käfig zu packen;dies ist aber bisher nicht gelungen.

In Tabelle 51 sind die Käfigeinschlußverbindungen mit Essigsäure zusammengestellt. Hier werden einheitliche Produkte gebildet: Pro Hohlraum werden ein Essigsäure- sowie ein Wassermolekül eingeschlossen.

Nur die Cu-Verbindung bildet unter diesen Bedingungen keine Käfigstruktur, sondern die kettenförmige Phase.

Tabelle 51

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen
$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot x\ CH_3COOH \cdot H_2O$

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ Käfig x =	Analytische Daten (%)				Eigenschaften
		experimentell		berechnet		
		C	H	C	H	
Mn	1.0	24.7	2.28	24.59	2.63	farblose, kleine Würfel
Fe	1.0	24.8	2.30	24.36	2.61	zitronengelbe, kleine Wür
Co	1.0	24.0	2.31	24.04	2.53	rote, kleine Würfel
Ni	1.0	23.5	2.36	24.00	2.57	hellgrüne, kleine Würfel
Zn	1.0	23.3	2.40	23.40	2.51	farblose, kleine Würfel

Mit CH_3CN bilden Mn, Co und Zn einheitliche Produkte der Zusammensetzung $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ (Tab. 52). Beim Fe-Salz erhält man eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten, wenn man annimmt, daß nur 60% der Käfige mit dem Gastmolekül + 1 H_2O besetzt sind. Das erhaltene Produkt selbst ist mit der wasserreichen Phase nicht nennenswert verunreinigt, da auf den Pulveraufnahmen keine Interferenzen zu sehen sind, obwohl auf Grund der analytischen Daten ein Gemenge von 50% Käfig- und 50% Kettenstruktur vorliegen müßte.

Die Ni-Verbindung ist dagegen mit der kettenförmigen Phase verunreinigt, was auch die Pulveraufnahmen belegen.

Tabelle 52

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen
$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot x\ CH_3CN$

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfig x =	Analytische Daten (%)					
		experimentell			berechnet		
		C	H	N	C	H	N
Mn	1.0	25.72	2.37	2.06	25.55	2.30	2.13
Fe	0.6 + H_2O	24.01	2.44	1.31	24.50	2.32	1.30
Co	1.0	25.13	2.52	2.17	25.39	2.27	2.12
Ni	1.0	24.04	2.74	2.01	25.41	2.27	2.12
Zn	1.0	24.24	2.19	1.93	24 66	2.20	2.05

Bei den Isopropanol-Einschlüßen (Tab. 53) lagern das Mn- und Fe -Quadratat ein Alkoholmolekül pro Hohlraum ein. Beim Co- und Zn-Clathrat wird ein H_2O-Molekül zusätzlich mit eingebaut. Der Einbau des Wassermoleküls ist auch hier als reell anzusehen, da in diesem Falle das Gastmolekül in der Lage ist, selbst Wasserstoffbrücken auszubilden.

Die Ni-Verbindung ist dagegen wieder mit der kettenförmigen Phase verunreinigt, was auch die Pulveraufnahmen belegen.

Tabelle 53

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen
$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot x(CH_3)_2CHOH$

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfig x =	Analytische Daten				Eigenschaften
		experimentell		berechnet		
		C	H	C	H	
Mn	1.0	27.39	3.20	26.92	3.01	farblose, kleine Würfel
Fe	1.0	26.48	3.30	26.80	2.98	gelbe, kleine Würfel
Co	1.0 + H_2O	25.50	3.23	25.70	3.15	rote, kleine Würfel
Ni	1.0 + H_2O	24.87	3.33	25.78	3.15	grüne, kleine Würfel + wenig Stäbchen
Zn	1.0 + H_2O	25.11	2.90	25.07	3.10	farblose, kleine Würfel

Die Ergebnisse des Einbaus von Aceton (Tab. 54) sind denen der Isopropanoleinschlüße sehr ähnlich. Die Mn- und Fe-Käfige lagern das wasserfreie Keton ein, während die Co- und Zn-Clathrate wahrscheinlich ein Aceton + ein Wassermolekül einschliessen. Die Ni-Verbindung ist wiederum uneinheitlich; für sie muß man Gemenge annehmen.

Tabelle 54

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen
$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot x\ (CH_3)_2CO$

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfig x =	Analytische Daten (%)				Eigenschaften
		experimentell		berechnet		
		C	H	C	H	
Mn	1.0	26.73	2.76	27.00	2.72	farblose, kleine Würfel
Fe	1.0	26.30	2.94	26.89	2.71	gelbe, kleine Würfel
Co	1.0 + H_2O	25.58	3.00	25.83	2.87	rote, kleine Würfel
Ni	1.0 + H_2O	24.19	3.22	25.86	2.59	grüne, kleine Würfel + grüne Büschel
Zn	1.0 + H_2O	25.69	2.66	25.13	2.79	farblose, kleine Würfel

Sehr viel uneinheitlichere Produkte erhält man beim Einbau von t-Butanol (Tab.55). In Tabelle 45 ist ein Deutungsversuch für die Zn-Verbindung unternommen, der letztlich nicht befriedigt. Lediglich die Mn-Verbindung bildet das reine Produkt. Für die anderen Clathrate verbessert,bis auf das Ni-Salz,die Annahme eines Gemenges von Ketten- und Käfigstruktur die experimentellen Analysenwerte nicht. Außerdem sind auf den Pulveraufnahmen keine Banden der wasserreichen Phase zu finden. Nur die Ni-Verbindung ist röntgenographisch als Gemisch zu erkennen. Deshalb sind in Tabelle 55 die experimentellen Daten ohne Deutungsversuch angegeben. Auf Grund des im Vergleich zu den leeren Käfigen stark erhöhten C- und H-Gehaltes und des Massenspektrums (t-Butanol wird bei T = 60°C und p = 10^{-2} Torr aus den Käfigen freigesetzt) besteht auch hier kein Zweifel an dem Einbau dieser Verbindung in die Hohlräume.

Man könnte vermuten, daß die Sonderstellung des Ni eventuell mit einem Gang in den Gitterdimensionen zusammenhängt. In Tabelle 56 sind diese für die $(CH_3COOH \cdot H_2O)$- haltigen Käfige zusammengestellt.

Tabelle 55

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen
$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot x\ (CH_3)_3COH$

M	Analytische Daten (%)		
	M	C	H
Mn		27.22	3.40
Fe	24.6	26.42	2.86
Co	24.8	25.72	3.00
Ni	23.3	24.91	3.31
Zn	26.4	25.50	2.79

Tabelle 56

Gitterdimensionen der $(CH_3COOH \cdot H_2O)$ - haltigen Käfige

$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ M =	a (pm)	Kantenlänge des Würfels (pm) bzw. Teilwürfels	Volumen des Würfels ($10^8 pm^3$) bzw. Teilwürfels
Mn (triklin)	829	829	5.70
Fe (triklin)	819	819	5.49
Co (kubisch)	1629	815	5.40
Ni (kubisch)	1631	816	5.42
Zn (kubisch)	1626	813	5.37
Zn (triklin)	814	814	5.40

Sterische Gründe scheinen auf Grund dieser Daten nicht ausschlaggebend zu sein, da das Zn-Salz den kleinsten Käfig bildet.

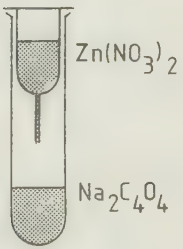
Man könnte auch annehmen, daß durch den Einbau von Gastmolekülen die oktaedrische Koordination der Übergangsmetallionen stärker gestört wird. In diesem Falle wäre die Vermutung naheliegend, daß diese Störung um so schwieriger wird, je größer die oktaedrische Stabilisierungsenergie des Übergangsmetallatoms ist. Die Ni-Verbindung sollte dann aus der Übergangsreihe besonders herausfallen.

C.5.4.3 Käfigeinschlußverbindungen mit Gasen

Der hydrophobe Charakter der Hohlräume zeigt sich besonders deutlich bei den Gasclathraten. Solche wurden mit dem einatomigen Edelgas Xenon, dem zweiatomigen Molekül Stickstoff (N_2) und den dreiatomigen Gasen CO_2 und SO_2 dargestellt. Die beiden zuletzt genannten Gase sind in Wasser relativ gut löslich, so daß die entsprechenden Clathrate direkt aus den wässerigen Lösungen gewonnen werden konnten. Für die Herstellung der Clathrate mit Xe und N_2 war es wegen der geringen Wasserlöslichkeit nötig, unter hohem Druck zu arbeiten: Hierzu wurde eine Apparatur verwendet, die von Dr. Kämper und M.Wagner in unserem Arbeitskreis entwickelt wurde.

Darstellung der N_2-Verbindung:

5 ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$-Lösung wurden in ein Reagenzglas gefüllt. Ebenso wurden 5 ml einer 0.1m wässerigen $Zn(NO_3)_2$ Lösung in ein Gefäß gebracht, dessen Öffnung zu einer Kapillare ausgezogen war. Dieses wurde nun in das Reagenzglas eingesetzt (vgl. nebenstehende Abbildung) und in einen Druckautoklaven gestellt. Beide Lösungen wurden unter N_2-Druck (p = 210 bar) ca. 6h mit N_2 gesättigt. Dann wurde der Druck auf 150 bar erniedrigt, so daß die $Zn(NO_3)_2$-Lösung aus dem Gefäß herausgedrückt wurde und in das Na-Quadratat eintropfte. Nach 24h wurde der Druck sehr langsam auf Normaldruck erniedrigt, und die Reaktionsgefäße dem Druckautoklaven entnommen. Die erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt und an der Luft getrocknet.



Bei der Darstellung des Xenon-Clathrats wurde ähnlich verfahren. Hier wurde bei der Ausgangslösung ein Druck von 32 bar verwendet, der dann auf 23 bar erniedrigt wurde.

Darstellung der SO_2- und CO_2- haltigen Clathrate:

50ml einer 0.1m wässerigen $Na_2C_4O_4$ - Lösung wurden mit 1g Ascorbinsäure versetzt. Dann wurde das einzubauende Gas durch diese Lösung geperlt und langsam 50ml einer 0.1m wässerigen Metallsalzlösung zugetropft. Nach einiger Zeit fielen kleine Kriställchen aus, die zum Teil einen würfelförmigen Habitus besaßen. Die so erhaltenen Verbindungen wurden nun abgesaugt und an der Luft getrocknet.

In den Tabellen 57 bis 59 sind die analytischen Daten der Gasclathrate zusammengefaßt.

Tabelle 57

Analytische Daten der Einschlußverbindungen
$(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot$ x Gastmolekül

Gastmolekül	Molekülvolumen $10^8 pm^3$	Zahl der Gastmoleküle pro $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)$-Käfig x =	Analytische Daten (%)					
			experimentell			berechnet		
			C	H	N(Xe)	C	H	N(Xe)
Xe	0.61[1]	1.0	18.92	1.78	17.09	18.67	1.56	17.02
N_2	0.27[2]	1.0	21.63	2.25	2.07	21.60	1.80	4.20
CO_2	0.46[3]	1.0	22.70	1.83		22.80	1.75	
SO_2	0.72[4]	1.0	20.64	1.64		20.64	1.72	

1) Molvolumen des festen Xe
2) Molvolumen des flüssigen N_2 bei T = -200°C
3) Molvolumen des festen CO_2 bei T = -79°C
4) Molvolumen des flüssigen SO_2 bei T = -8°C

Tabelle 58

Analytische Daten der Einschlußverbindungen
$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot SO_2$

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfig x =	Analytische Daten (%)				Eigenschaften
		experimentell		berechnet		
		C	H	C	H	
Mn	1.0	21.99	1.72	21.41	1.80	gelbe, sehr kleine Kriställchen
Fe	1.0	21.69	1.60	21.33	1.79	braune, kleine Kriställchen
Co	1.0	21.16	1.98	21.03	1.75	rote, kleine Kristalle
Ni	1.0	20.59	2.59	20.39[+)]	2.55	grüne, kleine Würfel + grüne Büschel
Zn	1.0	20.64	1.64	20.40	1.72	gelbe, kleine Würfelchen

+) berechnet auf die Zusammensetzung: $\{(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot SO_2\} \cdot (NiC_4O_4 \cdot 4H_2O)_3$

Tabelle 59

Analytische Daten der Käfigeinschlußverbindungen $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CO_2$

M	Zahl der Gastmoleküle pro $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfig x =	Analytische Daten (%)				Eigenschaften
		experimentell		berechnet		
		C	H	C	H	
Mn	1.0	24.10	1.9	23.91	1.84	farblose Kriställchen
Fe	1.0	23.46	1.96	23.81	1.84	gelbe Kristalle
Co	1.0	22.24	2.27	22.15[1)]	2.33	rote Würfel + Stäbchen
Ni	1.0	21.69	2.56	21.72[2)]	2.51	grüne Würfel + Stäbchen
Zn	1.0	22.71	1.83	22.80	1.75	farblose, kleine Kristalle

1) berechnet auf die Zusammensetzung $\{(CoC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CO_2\}_2 \cdot (CoC_4O_4 \cdot 4H_2O)_3$

2) berechnet auf die Zusammensetzung $\{(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CO_2\} \cdot (NiC_4O_4 \cdot 4H_2O)_3$

Sieht man von den Ni-Verbindungen und zum Teil von der Co-Einschlußverbindung ab, so ergibt sich eindeutig, daß jeder Käfig nur mit einem Gastmolekül besetzt ist. Die Ni-Salze bestehen dagegen hauptsächlich aus der kettenförmigen Phase. Dies geht auch eindeutig aus den Pulveraufnahmen hervor. Man erhält eine recht gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Werten, wenn man annimmt, daß das Gemenge zu 75% aus der wasserreichen Phase $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ besteht.

Für den Einbau von SO_2 in die Co-Quadratate gilt ähnliches. Hier findet man ein Gemisch, das zu 60% aus der kettenförmigen Phase besteht.

Beim SO_2- Einbau werden charakteristische Farbveränderungen beobachtet. Besonders auffallend ist die gelbe Farbe der Mn- und Zn- Verbindung.

Vergleicht man die Molekülvolumina der eingelagerten Moleküle und die eingelagerten Mengen, so ergeben sich große Unterschiede. Aus dem CCl_4- und Dioxan-Einbau ist bekannt, daß Molekülvolumina bis $1.72 \cdot 10^8 pm^3$ pro Käfig aufgenommen werden können. Es ist daher verwunderlich, daß vom N_2 oder CO_2 jeweils nur ein Molekül gebunden wird, da hier die Molekülvolumina nur $0.27 \cdot 10^8 pm^3$ bzw. $0.46 \cdot 10^8 pm^3$ betragen. Geht man von einem Hohlraumvolumen von ca.

$5.37 \cdot 10^3 pm^3$ aus, so entspricht z.B. ein Xe - Molekül pro Käfig dem Gasdruck von 74.3 at bei Raumtemperatur.

C.5.5 Der thermische Abbau

Der Einbau der Gastmoleküle sollte sich auch im thermischen Abbau bemerkbar machen. In den Abbildungen 28 und 29 sind einige typische Meßwerte zusammengestellt.

Bei der Herstellung der Präparate der Abbildung 28 war leider noch in allen Fällen in essigsäurehaltiger Lösung gearbeitet worden, so daß auch Essigsäuremoleküle hätten mit eingebaut werden können.

Bei der Aufnahme der Kurven wurde eine bestimmte Menge einer Probe bei verschiedenen Temperaturen bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und die Gewichtsabnahme verfolgt.

Um den Vergleich zu erhalten, ist in Abb. 28 die Temperatur, bei der die Essigsäure abgegeben wird, in allen Meßkurven durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Die Käfige sind in allen Fällen relativ stabil. In keinem Falle erfolgt ein merklicher Gewichtsverlust unter 130°C. Die chlorierten Verbindungen $CHCl_3$, CCl_4, Cl_2CHCH_3 und Cl_3CCH_3 werden bei ca. 140°C abgespalten, Aceton zwischen 160° und 170°C, Isopropanol und t-Butanol erst über 200°C. Dies bedeutet, daß in diesen Fällen keine Essigsäure oder nur in einer vernachlässigbaren Menge eingebaut wurde. Die thermischen Analysen zeigen weiter, daß in den dargestellten Präparaten keine Verunreinigung durch das kettenförmige 4-Hydrat vorlag, da dieses Wasser in zwei scharfen Peaks bei 67°C und zwischen 160° und 170°C verliert. Beide Peaks sind in den Clathraten der Abbildung 28 nicht vorhanden.

In der Abbildung 29 sind die Ergebnisse dargestellt, die mit Präparaten erhalten wurden, die in Abwesenheit von Essigsäure gewonnen wurden.

Für die Acetonverbindung ist hier die Abbaukurve sehr viel schärfer. Der große Peak tritt aber bei der gleichen Temperatur auf.

Für die Isopropanol-Verbindung ist der Peak um ca. 30° zu niederer Temperatur verschoben.

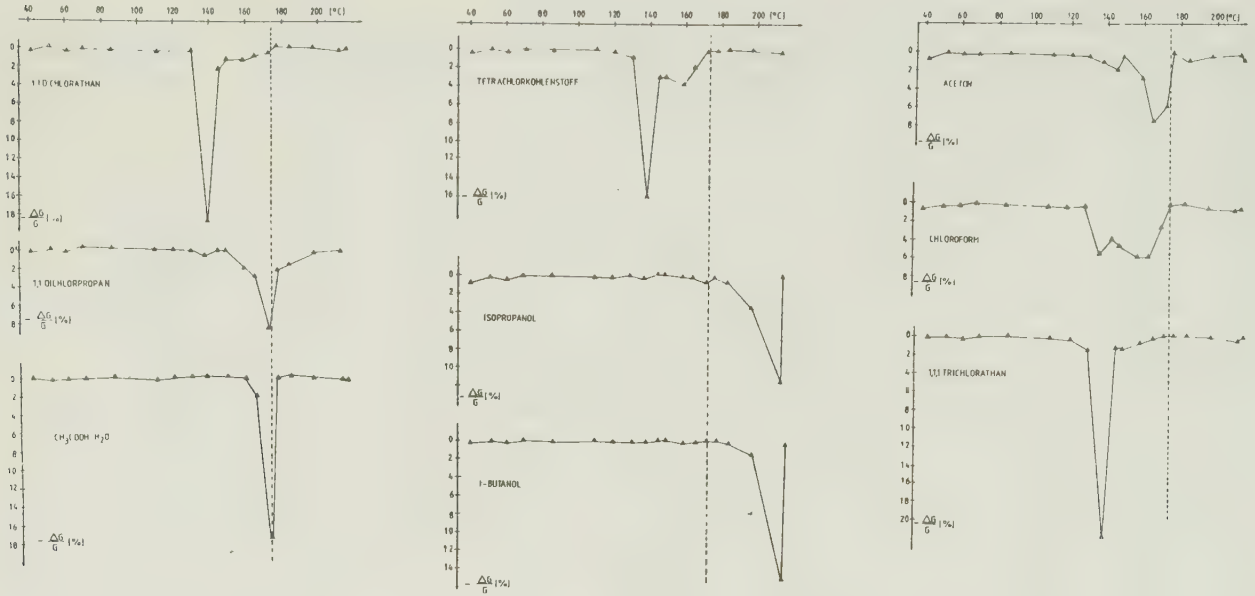
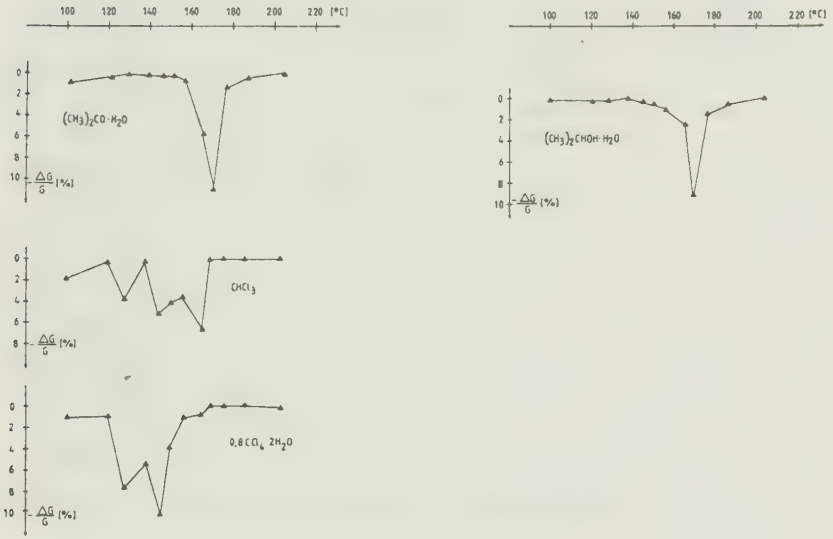


Abbildung 28

Ergebnisse des thermischen Abbaus einiger Zn-Clathrate
(Die Proben wurden in essigsäurehaltigem Milieu dargestellt)

Abbildung 29

Ergebnisse des thermischen Abbaus einiger Zn-Clathrate
(Die Proben wurden in essigsäurefreiem Milieu dargestellt)



Für $CHCl_3$ und CCl_4 sind die Abbaukurven weniger einheitlich. Das Auftreten eines Peaks zwischen 160° und 170°C könnte mit dem Abbau des 4-Hydrats zusammenhängen. Dafür spricht auch ein Peak bei niederer Temperatur, der in der Abb. 29 nicht mehr dargestellt ist. Bei einem Vergleich der Ergebnisse in den Abb. 28 und 29 drängt sich der Schluß auf, daß in Gegenwart von Essigsäure Mischclathrate entstehen, die sich nicht einfach wie Gemenge beider Clathrate verhalten. Die Mischsysteme haben offensichtlich eine wesentlich größere thermische Stabilität wie sich z.B. am Isopropanol-Einbau zeigt.

C.5.6 Die IR-Spektren

Als weiteres Kriterium für den Einbau der verschiedenen Moleküle sollten die IR-Spektren dienen. Diese wurden als KBr-Pressling oder in Nujol unter Verwendung eines Perkin-Elmer 235 IR-Gitterspektrometers aufgenommen. Die Auswertung der einzelnen Spektren ist sehr schwierig, da die Gitterschwingungen der Käfigkomponente sehr starke Absorptionen in einem für die Gastmoleküle typischen Bereich zeigen. Dies sind vor allem die Bereiche zwischen 3000 - 3500 cm^{-1} (OH - Valenzschwingung) und zwischen 1350 - 1700 cm^{-1} (C - O Valenzschwingung des $C_4O_4^{2-}$ Anions). Zum anderen ist die Konzentration der Käfigkomponente dreimal so groß wie die der Gastmoleküle, so daß die Intensitäten der Banden, die durch die Gitterschwingungen hervorgerufen werden, dominieren. In der Tab.60 sind die IR-Banden, die für die Gastmoleküle in der Literatur angegeben werden (28), mit denen verglichen, die im entsprechenden Clathrat beobachtet werden. Im einzelnen sind nur wenige Banden zu finden, manche fehlen völlig, andere sind von den breiten Banden des Gerüsts überlagert. Als einfache Routinemethode zur Identifizierung der verschiedenen Clathrate läßt sich die IR-Spektroskopie daher nicht einsetzen.

Tabelle 60

Beobachtete IR-Spektren einiger in die Hohlräume eingeschlossener Moleküle

CO_2		SO_2	
Lit (cm^{-1})	beob. (cm^{-1})	Lit. (cm^{-1})	beob. (cm^{-1})
3716	3685	2500	fehlt
3609	ist überlagert	2475	2460
2392	fehlt	2304	fehlt
2364	fehlt	2233	fehlt
2326	2320	1795	1805
2088	fehlt	1779	1760
793	fehlt	1727	ist überlagert
741	fehlt	1372	ist überlagert
721	fehlt	1359	ist überlagert
667	ist überlagert	1344	1325
		1166	fehlt
		1120	fehlt

Fortsetzung von Tabelle 60

CH_3COOH		$CHCl_3$	
Lit. (cm^{-1})	beob. (cm^{-1})	Lit. (cm^{-1})	beob. (cm^{-1})
3025	ist überlagert	3010	ist überlagert
2941	2908	2400	fehlt
2680	fehlt	1524	ist überlagert
2630	fehlt	1426	ist überlagert
2560	fehlt	1218	1208
1751	1761	928	fehlt
1718	1718	760	765
1511	ist überlagert	667	ist überlagert
1412	ist überlagert		
1361	ist überlagert		
1290	fehlt		
1053	fehlt		
1013	fehlt		
935	fehlt		
890	fehlt		
795	fehlt		

C.5.7 Massenspektroskopische Untersuchungen an den Clathraten

Da die IR-Spektroskopie im vorliegenden Falle so geringe Aussagekraft besitzt, erschien es zweckmäßig, einige Clathrate beispielhaft im Massenspektrum abzubauen. In der Tabelle 61 sind die Werte einiger Massenspektren zusammengefaßt. Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei der Xe-Verbindung. Die Peaks, die nicht vom Xe-Isotopenmuster stammen, müssen von dem Abbau des Käfigs unter den angewandten Bedingungen herrühren. Es läßt sich aber nicht ausschließen, daß die zur Herstellung verwendete Quadratsäure trotz Umkristallisation immer noch Verunreinigungen enthielt, die in die Käfige miteingebaut wurden und im Massenspektrum ebenfalls in Erscheinung treten.

Bei der Zusammenstellung in Tab.61 sind die Peaks in der Reihenfolge der Intensitäten für die Gastmoleküle aufgelistet, wie sie in der reinen Gastkomponente beobachtet werden (29), während, mit Ausnahme der Xe-Verbindung, die Peaks die vom Gerüst stammen weggelassen wurden.

Xe			$CHCl_3$			CH_3CN			$(CH_3)_2CO$		
aufgenommen bei T = 80°C und p = 10^{-2} Torr			aufgenommen bei T = 80°C und p = 10^{-2} Torr			aufgenommen bei T = 80°C und p = 10^{-2} Torr			aufgenommen bei T = 80°C und p = 10^{-2} Torr		
m/e	$I_{beob.}$	$I_{Lit.}$	m/e	$I_{beob.}$	$I_{Lit.}$	m/e	$I_{beob.}$	$I_{Lit.}$	m/e	$I_{beob.}$	$I_{Lit.}$
129	1000	1000	83	1000	1000	41	786	1000	43	1000	1000
132	996	996	85	640	636	40	1000	519	58	300	227
131	787	803	47	371	351	39	855	192	27	270	84
134	378	393	35	201	186	38	717	115	42	160	70
136	318	337	48	160	163	14	367	113	26	182	62
130	148	155	49	119	122	12	78	55	29	62	43
128	68	72	87	102	95	26	319	34	39	110	40
17	13		37	62	58	13	78	33			
28	10		50	50	51	28	765	32			
18	9		82	36	38	42	319	25			
16	9										
77	4										
32	4										
41	3										
67	2										

CCl_4			CH_3NO_2			SO_2		
aufgenommen bei T = 80°C und p = 10^{-2} Torr			aufgenommen bei T = 80°C und p = 10^{-2} Torr			aufgenommen bei T = 80°C und p = 10^{-2} Torr		
m/e	$I_{beob.}$	$I_{Lit.}$	m/e	$I_{beob.}$	$I_{Lit.}$	m/e	$I_{beob.}$	$I_{Lit.}$
117	1000	1000	30	813	1000	64	1000	1000
119	961	974	61	1000	535	48	324	493
121	324	317	15	445	516	32	465	104
82	467	194	46	735	355	16	479	52
84	266	127	14	58	83	66	35	49
47	610	127	29	168	81			
35	679	64	27	129	70			
49	246	43	28	523	64			
			45	232	63			
			16	258	57			

Tabelle 61

Massenspektren einiger in die $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$-Käfige eingeschlossener Gastmoleküle

Für das $CHCl_3$-Clathrat ist der Gang der experimentell gefundenen Intensitäten mit dem in der Literatur beobachteten sehr ähnlich.

In mehreren anderen Fällen sind dagegen die Intensitätsverhältnisse stark verschoben. Trotzdem besteht kein Zweifel, daß die Gastmoleküle als solche und ohne chemische Veränderungen eingebaut werden. Bei der thermischen Zersetzung können durch Selektivreaktionen Selektivprodukte in anderen Mengenverhältnissen entstehen als bei der freien Verbindung. Besonders auffällig ist dies etwa für das Nitromethan bei den $(m/e)_1 : (m/e)_2 =$ 30 : 61, oder für das Acetonitril für das Verhältnis der drei ersten Peaks m/e : 41, 40, 39 .

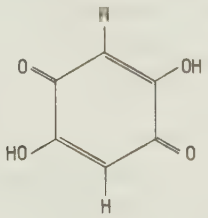
C.5.8 Ausblick

Die Tatsache, daß die Hohlräume in den Übergangsmetallquadratatenungewöhnlich groß sind, und ihre Dimensionen durch die eingeschlossenen Moleküle praktisch nicht verändert werden, läßt diese Verbindungen als Modelle geeignet erscheinen, z.B. im Zusammenhang mit der Frage nach der wechselseitigen Beeinflußung der Dipolorientierungen eingeschlossener polarer Moleküle; auch ihre Wechselwirkungen mit den Käfigen selbst, die aus den Farbverschiebungen erkennbar wird, erscheint von allgemeinerem Interesse. Hier kann eine Vielzahl verschiedenartiger Moleküle in genau die gleiche Umgebung gebracht werden, so daß sich Nachbarschaftseffekte eliminieren lassen. Untersuchungen an derartigen Systemen könnten daher effektiver sein, als solche mit der nun schon klassischen Matrixmethode.

D. Komplexe mit 2,5 Dihydroxy-p-benzochinon

D. 1 Einleitung

Das 2,5 Dihydroxy-p-benzochinon (I) hat als Dianion 4 Koordinationsstellen. Man kann daher erwarten, daß sich bei der Komplexbildung sehr leicht Koordinationspolymere bilden können, wobei entweder jedes der Sauerstoffatome je ein Metallatom, oder jeweils 2 benachbarte O-Atome zusammen je ein Metallatom koordinieren können.



(I)

In der Literatur sind mehrere Komplexe mit dem Dianion beschrieben worden. Die chelatartige Bindung wurde allerdings durch eine direkte Strukturbestimmung bisher noch nicht bestätigt.

Die umfangreichsten Arbeiten stammen von Frank und Clark (30). Sie erhielten beim Zusammengeben einer wässerigen Lösung mit verschiedenen Kationen schwerlösliche Niederschläge. Da diese wechselnde Hydratationsgrade besaßen, waren die Analysen schwer deutbar. Die Betrachtung des Kohlenstoff / Metallverhältnisses (C/M) und die schwere Löslichkeit der Niederschläge ließen den Schluß zu, daß es sich hier um polymere Verbindungen handeln müßte. In der Tabelle 62 sind die Farbe und das C/M-Verhältnis der erhaltenen Niederschläge zusammengefaßt.

$AsCl_3$-, Cr^{3+}- und Al^{3+}- haltige Lösungen ergaben bei der Zugabe des Anions keine Niederschläge. Sie änderten lediglich die typisch rote Farbe der $(NH_4)_2C_6H_2O_4$ Lösung. Beim $AsCl_3$ wurde diese gelb, beim Cr^{3+} braun und beim Al^{3+} farblos.

Tabelle 62

Zusammenfassung der von Frank et al. dargestellten $MC_6H_2O_4$ - Komplexe (30)

Eingesetztes Metallion	Farbe des erhaltenen Produktes beim pH = 3	beim pH = 7	beim pH = 11	im trockenen Zustand	C/M
Ag^+	braun	braun	braun	orange	6/2.08
Hg^{2+}	braun	braun	rosa	braun	
Mg^{2+}	rosa	rosa	rosa	rosa	6/1.08
Ca^{2+}	rot	rot	rot	braun	6/0.95
Ba^{2+}	orange	orange	orange	hellrot	6/1.55
Cu^{2+}	schwarz	schwarz	schwarz	dunkelgrün	6/0.94 6/0.96
Cd^{2+}	braun	purpurrot	purpurrot	purpurrot	6/0.85
Pb^{2+}	braun	braun	braun	braun	6/0.99 6/0.96
Fe^{3+}	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	6/0.81
Zn^{2+}	pupurrot	purpurrot	purpurrot	purpurrot	12/1.01
Th^{4+}	purpurrot	purpurrot	purpurrot	puppurrot	12/0.84

Tabelle 63

Zusammenfassung der von Pokras und Kilpatrick dargestellten $MC_6H_2O_4$ - Komplexe (31)

eingesetztes Salz	Art der erhaltenen Produkte: unmittelbar nach Zusammengeben der Reagentien	nach 15 min Stehenlassen bei Raumtemperatur	Nach Erwärmen und längerem Stehenlassen ($\leq$ 24h)
$Bi(NO_3)_3$	hellroter Nd.	tiefgelber Nd.	tiefgelber Nd.
$KClO_3$	rötl. Suspension	rosa Nd.	rosa Nd.
$Ce(NO_3)_3$	orange-roter Nd.	orange-roter Nd.	leicht rosa Nd.
$Ce(HSO_4)_4$	schwach gelbe Suspension	schwach brauner Nd.	leicht rosa Nd.
$FeSO_4$	dunkelbrauner Nd.	rot-brauner Nd	dunkelbrauner Nd.
$Cu(NO_3)_2$	braun-oranger Nd.	rot-brauner Nd.	rot-brauner Nd.
$GdCl_3$ (58%) $SmCl_3$ (38%)	rosa Nd.	rosa Nd.	rosa Nd.
$(NH_4)_2MoO_4$	purpurroter Nd.	purpurroter Nd.	purpurroter Nd.
$SbCl_3$	rosa Nd.	rosa Nd.	rosa Nd.
$Sc(ClO_4)_3$	rosa Nd.	rosa Nd.	rosa Nd.
$SnCl_2$	orange-brauner Nd.	grüner Nd.	ziegelroter Nd.
$ThCl_4$	oranger Nd.	rosa Nd.	purpurroter Nd.
$K_2(Ti(C_2O_4)_2)$	bräunl. Färbung der Lsg.	bräunl. Färbung der Lsg.	schwach roter Nd.
$Zr(SO_4)_2$	rosa Suspension	purpurroter Nd.	purpurroter Nd.

Kilpatrick und Pokras (31) stellten die polymeren $MC_6H_2O_4$-Komplexe unter verschiedenen Bedingungen her. Die von ihnen charakterisierten Produkte sind in der Tabelle 63 zusammengefaßt.

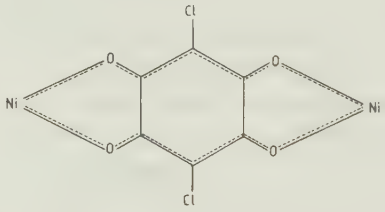
Bottei und Fangman (32) bestimmten die thermische Stabilität einiger Übergangsmetallkomplexe (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}). Die Komplexe hatten mit Ausnahme der Cu-Verbindung die Zusammensetzung: $M(C_6H_2O_4)\cdot 2H_2O$. Das Cu-Salz besaß kein Wasser. Die wasserhaltigen Verbindungen geben beide H_2O-Moleküle zwischen 250° - 300°C ab.

Jain und Singhal (33) verwendeten das 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon zur gravimetrischen Bestimmung von Th^{4+} und Zr^{4+} Ionen.

Kobayashi bestimmte die magnetische Suszeptibilität der Cu- Komplexe (34). Er verwendete neben dem Dihydroxy-p-benzochinon auch die halogen-substituierten Dihydroxybenzochinone (Chloranilsäure, Bromanilsäure). Alle Verbindungen zeigen einen charakteristischen Antiferromagnetismus. Das System koppelt zwischen 2 Cu-Atomen, die über eine Benzochinonbrücke miteinander verknüpft sind.

Coble und Holtzclaw (35) beschrieben polymere Cu^{2+}-Komplexe mit verschiedenen Dihydroxychinonliganden. Sie verwendeten neben dem 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon unter anderem das 5,8-Dihydroxy-1,4-naphtochinon, das 1,4-Dihydroxy-anthrachinon und das 1,5-Dihydroxy-anthrachinon.

Hendrickson et al. (36) führten strukturelle und magnetische Messungen an zwei mit einem Chloranilat (bzw. Dioxido-benzochinon) verbrückten Ni-Atomen durch (II).



(II)

Die strukturellen Untersuchungen wurden hierbei nur am Ni-Chloranilat durchgeführt. Die Ni-Atome sind über die Liganden transständig miteinander verknüpft. Sie zeigen charakteristische anti-

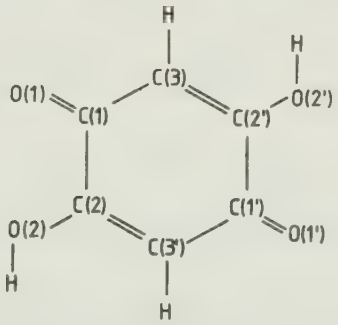
ferromagnetische Austauschwechselwirkungen, die über die Ligandbrücke verlaufen.

Das 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon ist eine zweibasige Säure, die Dissoziationskonstanten betragen $pK_1 = 5.18$, $pK_2 = 2.73$ (37). Es ist in Alkohol und in Essigsäure gut löslich. In heißem Wasser löst es sich mit einer tiefroten Farbe, die bei einem $pH \leq 2.5$ in gelb umschlägt. Im festen Zustand liegt es als gelblich brauner Festkörper vor.

Semmingsen (38) ermittelte die Kristallstruktur des 2,5-Dihydroxy-p-benzochinons. Sie wurde bei $T = -162^{\circ}C$ durchgeführt. Das Kristallsystem ist monoklin, die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 780.1 \text{ pm}$$
$$b = 695.1 \text{ pm} \quad \beta = 90.04^{\circ}$$
$$c = 993.9 \text{ pm}$$

Das Molekül besitzt zwei verschiedene C-O Bindungen (C(1)-O(1): 123.5 pm, C(2)-O(2): 132.7 pm). Die C-C Abstände betragen: C(1)-C(2) = 150.6 pm, C(2)-C(3) = 135.5 pm, C(1)-C(3) = 144.2 pm (vgl. (III)).



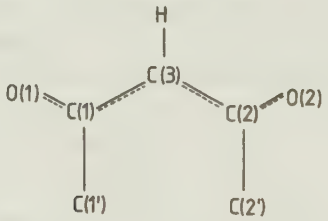
(III)

Das Molekül ist planar. Die Wasserstoffatome an den Hydroxylgruppen bilden Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen benachbarter Moleküle aus. Es entsteht so eine Schichtstruktur.

Auch vom Dikaliumsalz liegt eine Strukturbestimmung vor ($K_2C_6H_2O_4$). Nach Kulpe (39) kristallisiert das System monoklin, die Gitterkonstanten betragen:

a = 839.5 pm
b = 1123.9 pm β = 104.36°
c = 399.2 pm

Während in der freien Säure die C-C Einfachbindungen und die C=C Doppelbindungen, sowie die C-O und die C=O Bindungen eindeutig lokalisiert sind, sind im Dianion alle vier C-O Bindungen gleich lang, und die Doppelbindungen über die Atome O(1)-C(1)-C(3)-C(2)-O(2) delokalisiert (O(1)-C(1) = 126.3 pm, C(1)-C(3) = 139.2 pm, C(3)-C(2) 139.2 pm, C(2)-O(2) = 126.4 pm) (IV). Es liegen also zwei Trimethinoxonolsysteme vor, die über zwei lange Einfachbindungen miteinander verknüpft werden (C(1)-C(1') = C(2)-C(2') = 154.3pm).



(IV)

Das Dioxido-p-benzochinondianion besitzt also keinen aromatischen Charakter.

Ziel der eigenen Untersuchungen war es, unter Einsatz der Gelkristallisation, mit 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon und verschiedenen Übergangsmetallkationen kristalline Komplexe herzustellen und strukturell aufzuklären. Dabei wurden Verbindungen der Zusammensetzung $Na_2[M_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24\ H_2O$ erhalten. Gut ausgebildete, für Strukturanalysen geeignete Einkristalle bildeten sich mit den Kationen M = Mn und Cd. Ihre Strukturen werden in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

D.2 $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$

D.2.1 Darstellung von Einkristallen

Zu einem Gemisch von 6ml 2m Essigsäure und 3ml Wasser werden unter Rühren 2.3ml einer 2m $Na_2H_2SiO_4$ Lösung zugetropft. Dann werden 3ml einer 0.8m $Na_2C_6H_2O_4$ Lösung zugegeben, und das Gemisch in ein Reagenzglas gefüllt. Nach 24h ist die Lösung völlig geliert. Das Gel wird nun mit 3ml einer 1m wässerigen $Mn(NO_3)_2$-Lösung überschichtet. Im Verlaufe von 3 Wochen wachsen im Gel kleine, dunkelrote bis zu 0.4mm große Kristalle heran, die von den $\{100\}$ und $\{001\}$ -Flächen begrenzt sind.

Nachdem diese Kristallgröße erreicht war, wurde das Gel,wie auf Seite 19 beschrieben, aufgearbeitet, und die Kristalle isoliert. Die chemische Analyse ergab folgende Werte: Mn: 12.4% (ber. 10.9%), Na: 4.3% (ber. 4.5%), C: 23.1% (ber. 21.5%), H: 5.1% (ber. 5.4%). Die berechneten Werte sind auf die Molekülformel $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$ bezogen, die in der röntgenographischen Strukturbestimmung ermittelt wurde. Eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhält man aber, wenn man nur mit 21 H_2O-Molekülen rechnet. Hier betragen die theoretischen Werte: Mn: 11.6%,C: 22.5%, Na: 4.5% und H: 5.1%. Dieser unterschiedliche Wassergehalt ist nicht weiter verwunderlich, da die Wassermoleküle in Kanälen sehr lokker gebunden sind und daher leicht austreten können. Der etwas zu hoch gefundene Mn-Gehalt könnte auch damit zusammenhängen, daß etwas Na^+ durch Mn^{2+} ersetzt ist.

Die Dichte der Verbindung wurde an einem Einkristall nach der Schwebemethode in einem Cyclohexan/Bromoform Gemisch zu 1.55g/cm^3 bestimmt.

D.2.2 Die kristallographischen Daten

Die kristallographischen Daten wurden aus Guinier-, Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen abgeleitet. Die Achsenlänge der trigonalen Elementarzelle betragen:

$$a = 1415.0\ (0.2)\ pm$$
$$c = 656.5\ (0.2)\ pm$$

Aus der Dichte, dem Volumen der Elementarzelle und dem Molekulargewicht ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu 1.05. Systematische Auslöschungen wurden nicht beobachtet, so daß die Raumgruppen $P\bar{3}1m$ und $P\bar{3}m1$ zur Auswahl standen. Auf Grund der Annahme,daß die Mn-Atome wahrscheinlich oktaedrisch koordiniert sind, wurde für die Strukturbestimmung die Raumgruppe $P\bar{3}1m$ zugrunde gelegt. Tatsächlich konnte in ihr die Struktur bis zu einem R-Wert von R = 0.053 verfeinert werden. In Tabelle 64 sind die kristallographischen Daten der Verbindung zusammengefaßt. Die relevanten Pulverdaten sind in der Tab. 88 (Anhang) zusammengestellt .

Tabelle 64

Kristalldaten von $Na_2\,Mn_2(C_6H_2O_4)_3\cdot 24H_2O$

Molekulargewicht	:	1001.92
Kristallform	:	hexagonale Säule
Auslöschungsgesetze	:	keine
Raumgruppe	:	$P\bar{3}1m - D^1_{3d}$
Gitterkonstanten	:	a = 1415.0 (0.2) pm c = 656.5 (0.2) pm
Elementarzellenvolumen	:	$V_{EZ} = 1138.5\cdot 10^9$ pm^3
Formeln pro Elementarzelle	:	z = 1
Experimentelle Dichte	:	$\varrho_{ex} = 1.53$ g/cm^3
Röntgenographische Dichte	:	$\varrho_{rö} = 1.55$ g/cm^3
Linearer Schwächungskoeffizient	:	$\mu = 54.77$ cm^{-1} (CuK_α)
Zahl der gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexe	:	415
Zahl der variablen Parameter	:	51
Richtigkeitsquotiente	:	R = 0.053 R_W = 0.051 R_G = 0.056

D.2.3 Strukturbestimmung

D.2.3.1 Messung der Intensitäten und Bestimmung der F_o-Werte

Für die Vermessung am AED wurde eine hexagonale Säule mit einer Höhe von 0.3mm und einem Durchmesser von 0.2mm ausgewählt. Da das Präparat an trockener Luft langsam Wasser verlor, wurde der Kristall in ein Lindemann-Markröhrchen gerammt. Mit CuK_α-Strahlung wurden 799 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel von $\vartheta = 45^\circ$ vermessen. Von diesen waren 415 symmetrieunabhängig. (interner R-Wert = 0.02). Der lineare Schwächungskoeffizient betrug $\mu = 54.77\ cm^{-1}$. Daher wurde die Absorption numerisch korrigiert.

D.2.3.2 Die Ermittlung der Lageparameter

Die Lageparameter der Metallatome (Mn, Na) wurden über eine Pattersonsynthese gewonnen, die in Tabelle 65 dargestellt ist.

Tabelle 65

Auszug aus der Pattersonsynthese für $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$

PATTERSON MAP 1 FOR NA2[MN2(C6H2O4)3] * 24 H2O

MAXIMUM = 999.10, MINIMUM = -177.63

MULTIPLIED BY .3185 (SCAN 2)

	ATOM		HEIGHT	X/A	Y/B	Z/C	S.J.F.	MOLECULE		ELEVATION
1	O	1	999.	0.0000	0.0000	1.0000	.0833	0		0.00
2	O	2	999.	-.0000	1.0000	1.0000	** .000	FROM	1	
3	O	3	999.	-.0000	.0000	.0000	** .000	FROM	1	
4	O	4	999.	-.0000	1.0000	.0000	** .000	FROM	1	
5	O	5	340.	.3333	.6667	1.0000	.1667	0		0.00
6	O	6	340.	.3300	.6600	1.0000	** .082	FROM	5	
7	O	7	225.	.3333	.6667	.5000	.1667	0		0.00
8	O	8	140.	.1246	.1246	.1900	.5000	0		0.00
9	O	9	140.	.0946	.8778	.1900	** .057	FROM	8	
10	O	10	140.	.1228	-.0046	.8100	** .057	FROM	8	
11	O	11	140.	.1228	.9954	.8100	** .057	FROM	8	
12	O	12	140.	-.0046	.1228	.8100	** .057	FROM	8	
13	O	13	119.	.4657	.6760	.8045	1.0000	0		0.00
14	O	14	119.	.3251	.5343	.1955	** .000	FROM	13	
15	O	15	119.	.2143	.6846	.1955	** .118	FROM	13	
16	O	16	119.	.3154	.7857	.8045	** .118	FROM	13	
17	O	17	119.	.2140	.5354	.8045	** .074	FROM	13	

Da z (Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle) = 1 ist, mußten insgesamt 2 Mn- sowie 2 Na-Atome in der Elementarzelle untergebracht werden. Dafür standen in der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ die speziellen Punktlagen 2c, 2d, 2e sowie 1a + 1b (17) zur Verfügung. Aus der Pattersonsynthese (Tab.65) wurde ersichtlich, daß für die beiden Mn-Atome nur die beiden Punktlagen 2c und 2d in Frage kommen, da der höchste Peak, der dem (0,0,0)-Maximum folgt und demzufolge den Mn-Mn Vektoren zuzuordnen ist, bei u = 0.3337, v = 0.6667 w = 0.0000 liegt. 2c und 2d sind einander äquivalent und unterscheiden sich nur durch eine Nullpunktsverschiebung. Die Mn-Atome wurden in der folgenden Strukturbestimmung auf 0.3337, 0.6667 0.0000 gesetzt.

Als nächsthöchste Peaks wurden die Mn-Na Vektoren erwartet. Diese lagen bei u = 0.3337, v = 0.6667, w = 0.5000 (Tab.65). Da die Mn-Parameter (x_1, y_1, z_1) bekannt waren, ergaben sich daraus die Na-Positionen (x_2, y_2, z_2):

$$u = x_2 - x_1 \qquad x_2 = u + x_1$$
$$v = y_2 - y_1 \qquad y_2 = v + y_1$$
$$w = z_2 - z_1 \qquad z_2 = w + z_1$$

Sie mußten daher entweder die Punktlagen 2d (0.3337,0.6667,0.5000) oder 1a + 1b belegen. Für die Punktlage 2d erwartet man ein zusätzliches Maximum bei(0,0,0.5), das diesselbe Intensität besitzen mußte wie das bei (0.3337,0.6667,0.5000)(Mn-Na Vektor). Da aber dort ein solches Maximum nicht zu finden war, fiel die Punktlage 2d weg. Die Metallatome belegen demnach folgende Positionen:

a)	Mn	(2c)	0.3337	0.6667	0.0000
b)	Na(1)	(1a)	0.0000	0.0000	0.0000
c)	Na(2)	(1b)	0.0000	0.0000	0.5000

Mit Hilfe dieser Parameter konnten über mehrere hintereinander geschalteter Differenzfouriersynthesen die übrigen Atomparameter mit Ausnahme derer der Wasserstoffatome gefunden werden.

Die Verfeinerung der so gewonnenen Lageparameter und der isotropen Temperaturfaktoren ergab für die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren einen R-Wert R = 0.126.

Tabelle 66

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24H_2O$
(in der unteren Zeile ist jeweils die Standardabweichung angegeben)

ATOM		X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
MN	2c	.3334	.6667	0.0000	.1667	.0250	.0250	.0433	0.0000	0.0000	.0125
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0007	.0007	.0011	0.0000	0.0000	.0003
NA1	1a	0.0000	0.0000	0.0000	.0833	.0535	.0535	.0470	0.0000	0.0000	.0267
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0031	.0031	.0042	0.0000	0.0000	.0015
NA2	1b	0.0000	0.0000	.5000	.0833	.0575	.0575	.0376	0.0000	0.0000	.0287
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0031	.0031	.0038	0.0000	0.0000	.0015
C1	12i	.4321	.9026	.8916	1.0000	.0298	.0353	.0320	.0025	-.0041	.0143
		.0004	.0004	.0006	0.0000	.0031	.0028	.0023	.0023	.0023	.0026
C2	6k	.4607	0.0000	.7925	.5000	.0400	.0285	.0405	0.0000	-.0077	.0142
		.0005	0.0000	.0010	0.0000	.0032	.0040	.0040	0.0000	.0031	.0020
O	12i	.3712	.5630	.1850	1.0000	.0465	.0451	.0474	.0115	.0175	.0329
		.0003	.0003	.0005	0.0000	.0023	.0024	.0021	.0018	.0017	.0023
H2O1	6j	.2301	-.2301	.5000	.5000						
		.0002	.0002	0.0000	0.0000	.0628	.0628	.0501	-.0112	-.0112	.0387
						.0029	.0029	.0030	.0027	.0027	.0038
H2O2	6i	0.0000	.1265	.7448	.5000	.0692	.0526	.0584	0.0000	.0028	.0263
		0.0000	.0004	.0009	0.0000	.0046	.0065	.0034	0.0000	.0056	.0032
H2O3	12i	.3191	.2059	.8153	1.0000	.0731	.0788	.0681	.0131	.0132	.0411
		.0003	.0004	.0006	0.0000	.0033	.0033	.0028	.0026	.0026	.0028

Anschließend wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren in der üblichen Weise weiter verfeinert. Eine Extinktionskorrektur wurde nicht durchgeführt. 10 Reflexe, die von der Extinktion besonders betroffen schienen, blieben allerdings bei den letzten Verfeinerungen unberücksichtigt ((001), ($\bar{1}$20), (003), (010), (020), ($\bar{2}$40), (221), (011), (223), ($\bar{2}$21)). Der R-Wert sank nach diesen Verfeinerungen auf R = 0.053. Die daraus erhaltenen Positionsparameter sind in Tabelle 66 zusammengefaßt,die berechneten und beobachteten Strukturfaktoren in Tabelle 96 (Anhang).Die abschließende Differenzfouriersynthese war nur noch geringfügig gewellt. Das Maximum der Elektronendichte lag bei $2.5 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3, das Minimum bei $-2.6 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3. Die Wasserstoffatome ließen sich nicht festlegen.

D.2.4 Strukturbeschreibung

D.2.4.1 Die Koordinationspoyeder um die Mn-Atome

Die Mn-Atome sind verzerrt oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Von diesen stammen jeweils zwei vom gleichen Liganden. Die Polyeder sind in Richtung der dreizähligen Achse etwas gestaucht, und die Dreiecksflächen um die dreizählige Achse gegeneinander in Richtung eines trigonalen Prismas verdreht. Die O-O Abstände senkrecht zur dreizähligen Achse betragen O-O('') = 311.6pm.Von den übrigen 6 O-O Abständen sind je drei gleich lang. Sie betragen O-O = 260.2pm bzw. O-O(') = 315.6 pm (Tab. 67).

Die Mn-O Abstände innerhalb eines Polyeders sind alle gleich lang und betragen 216.9 pm. Sie unterscheiden sich von dem für mehrere Mn-O haltige Verbindungen gemittelten Wert von 221 pm (17) nur sehr wenig. Für die Summe der Bindungsordnungen erhält man nach I.D.Brown 2.09 (vgl.S 36), für jede einzelne Mn-O Bindung 0.348. Der O-Mn-O Winkel zu den Sauerstoffatomen des gleichen Liganden ist ungewöhnlich klein und beträgt nur 73.4°, der O-Mn-O Winkel zu den O-Atomen verschiedener Benzochinonmolekeln dagegen 91.7° (Tab. 67).

Tabelle 67

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$

1) Bindungsabstände

a) im Mn - Polyeder

Mn	-	O	216.9 (0.4)
O	-	O	260.2
O	-	O(')	315.6
O	-	O('')	311.6

b) in den Na - O (H_2O) Oktaeder

Na(1)	-	Na(2)	328.3 (0.0)
Na(1)	-	H_2O(2)	245.2 (0.6)
Na(2)	-	H_2O(2)	240.6 (0.6)
H_2O(2)	-	H_2O(2)	310.1
H_2O(2)	-	H_2O(2')	368.0
H_2O(2)	-	H_2O(2'')	379.9

c) im $C_6H_2O_4^{2-}$ Ion

O	-	O	260.2 (0.6)
O	-	C(1)	127.5 (0.4)
C(1)	-	C(1)	152.3 (0.8)
C(1)	-	C(2)	139.0 (0.8)

d) um die H_2O-Moleküle

H_2O(1)	-	O	273.3 (0.7)
H_2O(1)	-	H_2O(3)	277.6 (0.8)
H_2O(2)	-	H_2O(2)	310.1 (1.0)
H_2O(3)	-	H_2O(3')	275.7 (0.8)
H_2O(3)	-	H_2O(3'')	277.5 (0.8)

2) Bindungswinkel

a) im Mn - Polyeder

O	-	Mn	-	O	73.7
O	-	Mn	-	O(')	91.7

b) im Na - O (H_2O) Oktaeder

H_2O(2)	-	Na(1)	-	H_2O(2)	78.4
H_2O(2)	-	Na(2)	-	H_2O(2)	80.2

c) im $C_6H_2O_4^{2-}$ Ion

O	-	C(1)	-	C(1)	116.6
O(1)	-	C(1)	-	C(2)	122.4
C(1)	-	C(1)	-	C(2)	
C(1)	-	C(2)	-	C(1)	118.5

d) um das H_2O(1) Molekül

O	-	H_2O(1)	-	O	124.5

e) im H_2O(3) Tetraeder

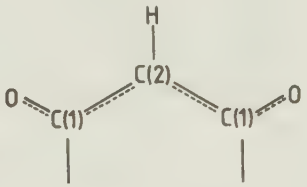
H_2O(1)	-	H_2O(3)	-	H_2O(2)	105.4
H_2O(1)	-	H_2O(3)	-	H_2O(3')	121.1
H_2O61)	-	H_2O(3)	-	H_2O(3'')	122.9
H_2O(2)	-	H_2O(3)	-	H_2O(3')	93.3
H_2O(2)	-	H_2O(3')	-	H_2O(3'')	83.4
H_2O(3')	-	H_2O(3)	-	H_2O(3'')	114.3

D.2.4.2 Das $C_6H_2O_4^{2-}$ Dianion

Das $C_6H_2O_4^{2-}$ Anion läßt sich durch zwei Trimethinoxonolsysteme mit jeweils zwei kurzen C-C Abständen von 139.0 pm Länge beschreiben, die über zwei lange C-C Einfachbindungen (152.3 pm) miteinander verknüpft sind (Abb.30, Tab. 67).

Abbildung 30

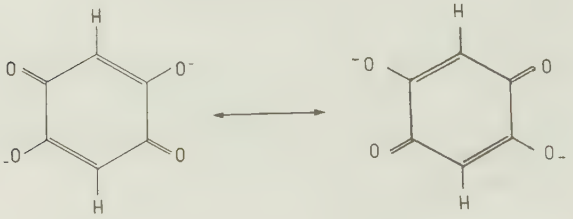
Trimethinoxonolsystem im $C_6H_2O_4^{2-}$ Ion



Die beiden C-O Abstände sind mit 127.5 pm gleich lang. Dieser Abstand liegt zwischen dem Doppelbindungsabstand von 123 pm, und dem Einfachbindungsabstand einer -C-O Bindung im Tetrahydroxy-p-benzochinon 134.pm (40). Dies entspricht der Mesomerie zwischen zwei Grenzstrukturen, die zu einer Dehnung der Carbonylbindung und zu einer Verkürzung der C-O Bindung führt (Abb.31).

Abbildung 31

Mesomerie des $C_6H_2O_4^{2-}$ Ions



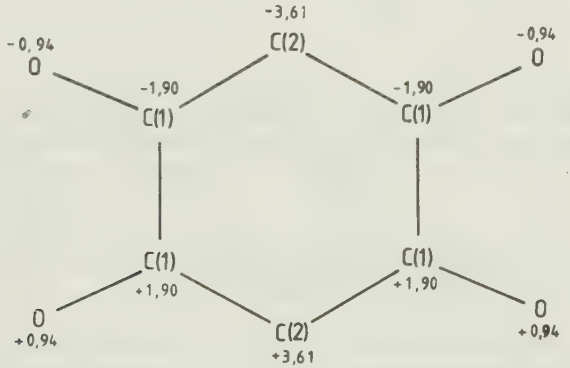
Das Ringsystem des Dianions kann als eben angesehen werden. Die maximalen Auslenkungen der Atome des Benzochinonmoleküls von einer durch den Ring parallel gelegten Ebene betragen nur 3.61 pm. In Abbildung 32 sind diese Daten zusammengefaßt.

Abbildung 32

Auslenkungen der Atome des $C_6H_2O_4^{2-}$ Systems von einer parallel in den Ring gelegten Ebene (in pm)

Die Ebenengleichung lautet:

$-13.1783x + 6.5892y + 2.3908z = 2.3908$



Ähnliche Bindungsverhältnisse wie in dem hier beschriebenen Dianion wurden auch im Dikaliumsalz des 2,5-Dihydroxy-p-benzochinons ($K_2C_6H_2O_4$), sowie den Dianionen der Chloranilsäure und der Nitranilsäure gefunden. Auch bei diesen sind 2 Trimethinoxonolsysteme über 2 lange C-C Einfachbindungen verknüpft. In Tabelle 68 sind die verschiedenen Dianionen miteinander verglichen.

Tabelle 68

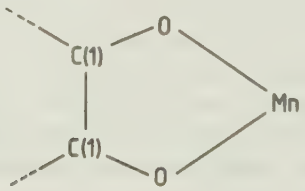
Bindungsabstände (pm) in den verschiedenen Dioxido-p-benzochinonanionen

Bindungsabstand	$C_6H_2O_4^{2-}$ (Kulpe(39))	$C_6H_2O_4^{2-}$ (d. Arbeit)	$C_6Cl_2O_4^{2-}$ (Anderson(41))	$C_6Cl_2O_4^{2-}$ (d.Arbeit)	$C_6(NO_2)_2O_4^{2-}$ (Anderson(42))
O - C(1)	126.3	125.3	121.8	124.4	121.8
C(1) - C(2)	139.2	139.0	140.7	138.5	143.5
(C(1) - C(1)	154.3	152.3	153.5	153.4	155.1

Die Verkürzung des langen C-C Abstandes, welcher die beiden Trimethinoxonolsysteme miteinander verknüpft, könnte mit der Chelatbindung und dem kleinen Valenzwinkel am Mn-Atom zusammenhängen.

D.2.4.3 Die Verknüpfung der Mn-O Polyeder zu einem zweidimensionalen, hexagonalen Netz

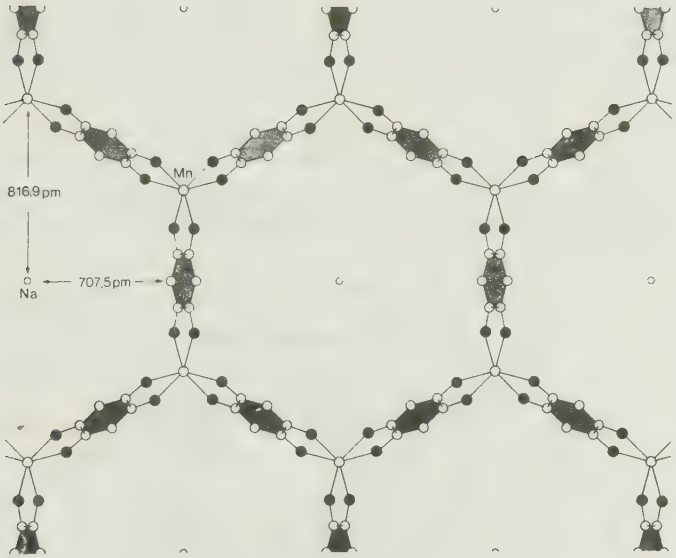
Von den vier Sauerstoffatomen eines Dianions gehören zwei orthoständige dem gleichen Mn-O Polyeder an, so daß fünfgliedrige Ringe entstehen:



Da jedes Mn-Atom drei solche Ringe mit drei verschiedenen Dianionen ausbildet, ergeben sich zweidimensionale Sechsecknetze mit großen Maschen (Abb. 33).

Abbildung 33

Zweidimensionale Sechsecknetze des $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$

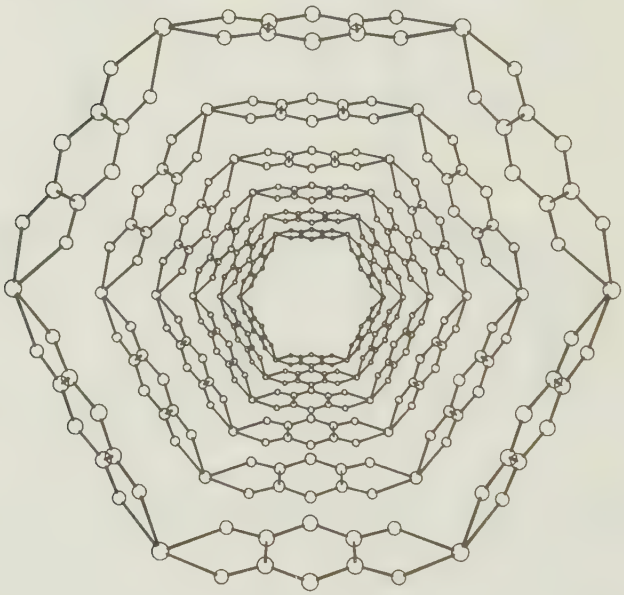


Die Kantenlänge eines solchen Sechsecks beträgt 816.9 pm, der Durchmesser 1633.9 pm bzw. 1415 pm. Benachbarte Polyeder verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, stellen also jeweils den optischen Antipoden dar, so daß es sich um eine meso-Form handelt. Die Schichten haben die Zusammensetzung $Mn_2(C_6H_2O_4)_3^{2n-}_n$. Sie tragen pro Mn-Atom eine negative Überschußladung, die durch die Na^+-Ionen kompensiert wird. Diese befinden sich in Kanälen, die durch die spezielle Anordnung der einzelnen Schichten untereinander gebildet werden. Die Schichten sind so gestapelt, daß die Mn-Atome mit ihren Liganden immer übereinander zu liegen kommen (...AAA...Stapelung, Abb. 34). Dies führt zu kanalartigen Hohlräumen, die von den Na^+-Ionen und den Wassermolekülen aufgefüllt werden. Vom Abstand der H_2O-Moleküle zu den Na-Atomen und zu den

Sauerstoffatomen des Benzochinonanions kann man zwischen drei verschiedenen Hydratsphären unterscheiden.

Abbildung 34

Stapelung der einzelnen Sechsecknetze zu langen Kanälen



D.2.4.4 Die Koordination der Na^+-Ionen und die erste Hydrathülle

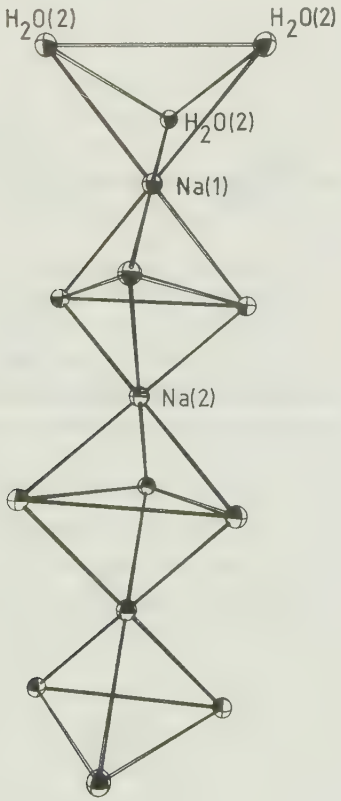
Die Na^+-Ionen liegen auf Geraden parallel zur c-Achse, die durch die Mittelpunkte der Sechseckkanäle stoßen (Abb.33). Der Na-Na Abstand beträgt nur 328.0pm und ist ungewöhnlich kurz (Na-Na im NaCl: 398pm (43)). Die Na-Atome selbst sind von 6 H_2O-Molekülen verzerrt oktaedrisch umgeben (innere Hydratsphäre). Die Oktaeder

sind in Richtung der dreizähligen Achse unterschiedlich gedehnt. Die 6 O-O Abstände senkrecht zur c-Achse sind für die beiden Oktaeder gleich groß und betragen 310.1 pm ($H_2O(2)$-$H_2O(2)$). Die restlichen 6 O-O Abstände sind 368.0 pm ($H_2O(2)$-$H_2O(2')$)in dem Oktaeder um Na(1) und 379.9 pm ($H_2O(2)$-$H_2O(2'')$) in dem Oktaeder um Na(2) lang. Daraus resultieren auch unterschiedliche Na-O Abstände (Na(1)-$H_2O(2)$ = 240.6pm, Na(2)-$H_2O(2)$ = 245.2pm).

Benachbarte Oktaeder haben in Richtung der c-Achse eine Oktaederfläche gemeinsam. Es bilden sich so lange Säulen $\{(H_2O(2))_3 - Na - (H_2O(2))_3 - Na-\}_n^{2n+}$, in denen sich die gedehnten und weniger gedehnten Oktaeder regelmäßig abwechseln (Abb.35).

Abbildung 35

$\{(H_2O(2))_3 - Na - (H_2O(2))_3 - Na\}_n^{2n+}$ Säule



Die Absolutbeträge der Na-O Abstände kommen dem in der Literatur berichteten Mittelwert sehr nahe (Lit.: 244 pm,(17), diese Arbeit: 240.6 pm bzw. 245.2 pm). Sie entsprechen Bindungsordnungen von 1.105 bzw. 1.017 um das Na^+-Ion.

Flächenverknüpfte Na_x-Oktaeder sind sehr selten, da sie zu den kürzest möglichen Na-Na Abständen führen. Ausschnitte mit diesem Bauprinzip wurden im $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ gefunden (44). Hier liegen allerdings nur flächenverknüpfte Oktaederpaare vor, die mit den benachbarten Oktaederpaaren lediglich eine Kante gemeinsam haben. Es entstehen so Na-O Zickzack-Ketten. In ihnen beträgt der Na-Na Abstand der kantenverknüpften Oktaeder 323.8pm, und der der flächenverknüpften Oktaeder sogar nur 306.4 pm.

Die ungewöhnlich kurzen Na-Na Abstände und die flächenverknüpften Oktaeder in der Struktur des $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24H_2O$ lassen sich am einfachsten verstehen, wenn man annimmt, daß nach

$$(Na(H_2O)_3)_n^{n+} \rightleftharpoons (Na(H_2O)_2OH)_n + n\,H^+$$

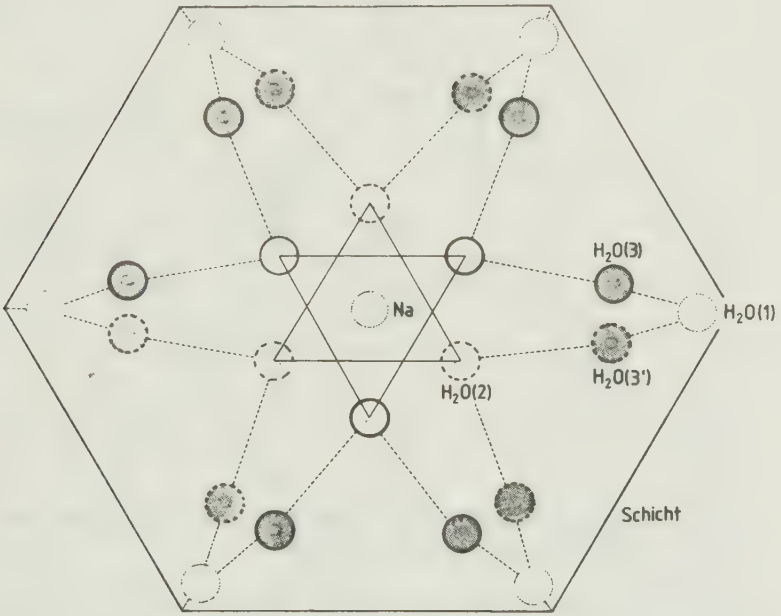
Protonen abdissoziieren können. Dadurch wird die positive Überschußladung in den flächenverknüpften Oktaedern verringert. Die positive Ladung der Na^+-Ionen wird sozusagen über bewegliche Protonen in der Hydrathülle delokalisiert. Es wird interessant sein, diese Frage experimentell zu überprüfen.

D.2.4.5 Die zweite Hydrathülle um die $(Na(H_2O)_3)_n^{n+}$ Oktaederketten

Um die $(Na(H_2O)_3)_n^{n+}$ - Oktaederketten ist eine weitere Wasserhülle angeordnet, die aus 12 H_2O-Molekülen besteht (zweite Hydrathülle). Sie sind in Abbildung 36 durch Schraffur hervorgehoben. Jeweils sechs dieser H_2O-Moleküle liegen mit ihren O-Atomen in einer Ebene.

Abbildung 36

Verteilung der H_2O-Moleküle im Schichtzwischenraum
(Die gestrichelten Linien stellen mögliche Wasserstoffbrücken, die durchgezogenen Linien die $Mn_2(C_6H_2O_4)_3^{2-}$ Schichten dar)

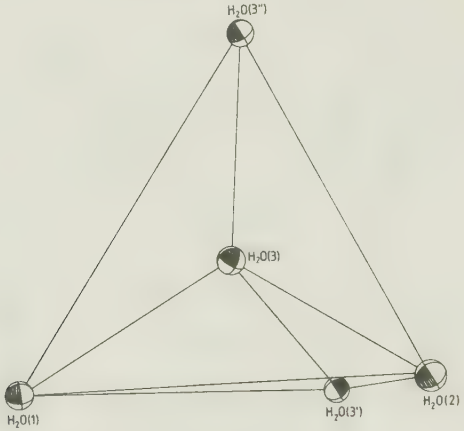


Zusammen mit den Wassermolekülen der inneren und der äußeren Hydrathülle bilden die Moleküle der mittleren Hydrathülle stark verzerrte Tetraeder, in deren Zentren jeweils ein H_2O- Molekül der mittleren Hydrathülle sitzt (Abb.37).

Der Abstand des sich im Tetraederzentrum befindenden H_2O-Moleküls zu seinen 4 Koordinationspartnern liegt mit 275 - 288 pm im Bereich von Wasserstoffbrückenabständen. Die Lage der Protonen konnte bei dieser Struktubestimmung allerdings nicht festgelegt werden.

Abbildung 37

$(H_2O)_4$ - Tetraeder um $H_2O(3)$

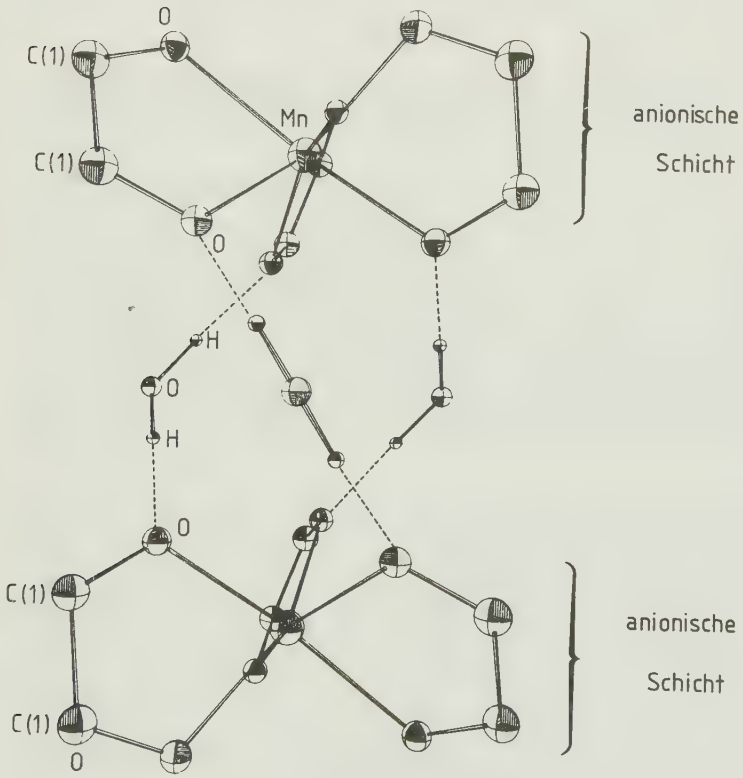


D.2.4.6 Die dritte Wasserhülle und die Verknüpfung der übereinander geordneten Schichten

Eine dritte noch weiter von den Na^+-Ionen entfernte Wasserhülle wird von $6H_2O$-Molekülen ($H_2O(1)$) auf der speziellen Punktlage (6j) gebildet. Diese verknüpfen die beiden negativ geladenen Schichten über Wasserstoffbrücken miteinander, wie die kurzen $H_2O(1)$ - O (Dihydroxy-p-benzochinon) von 273.3 pm zeigen. Sie sorgen auf diese Weise für den Zusammenhalt der übereinanderliegenden Anionenschichten (Abb.38).Der Übersicht halber sind in Abb.38 nur die schichtvernetzenden H_2O-Moleküle eingezeichnet. Sie könnten auch als erste Hydrathülle des Anions aufgefaßt werden.

Abbildung 38

Verknüpfung der einzelnen Schichten durch die $H_2O(1)$-Moleküle (Die Wasserstoffatome der H_2O - Moleküle sind theoretisch berechnet und miteingezeichnet)



D.3 $Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$

Bei der Strukturbestimmung des $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$ fällt die Ungleichheit der beiden Na-H_2O-Oktaeder auf. Eine einfache Erklärung dafür liegt nicht vor. Es war daher interessant, diese Frage an einer zweiten isotypen Struktur zu überprüfen. Dazu bot sich das $Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$ an.

D.3.1 Darstellung

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden wie beim $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$ über die Gelkristallisation gewonnen:

Zu einem Gemisch von 6 ml 2m wässeriger Essigsäure und 3ml Wasser werden unter Rühren 2.3ml einer 2m wässerigen $Na_2H_2SiO_4$ Lösung zugetropft. Dann wird das Gemisch in ein Reagenzglas gefüllt. Nach 24h ist sie völlig geliert. Das Gel wird nun mit 3ml einer 1m wässerigen $Cd(NO_3)_2$ Lösung überschichtet. Im Verlaufe von ca. 3 Wochen wachsen im Gel kleine dunkelrote bis schwarze , hexagonale Säulen mit Kantenlängen bis zu 0.4mm heran. Zum Teil sind die a und b Achsen stärker ausgebildet, so daß die Kristalle Plättchenform besitzen. Sie sind von den {001} und {100} Flächen begrenzt.

Nachdem diese Kristallgröße erreicht war, wurde das Gel wie auf Seite 20 beschrieben aufgarbeitet, und die Kristalle isoliert. Die chemische Analyse ergab folgende Werte: Cd: 18.25% (ber. 20.13%), Na: 4.17% (ber.4.12%), C: 21.57%,(ber. 19.34%), H: 5.30% (ber. 4.84%). Sie zeigen keine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten. Dies liegt zum Teil daran, daß an den Kristallen anhaftende SiO_2-Gelpartikelchen nur sehr schwierig abgetrennt werden konnten. Die Kristalle mußten unter der Lupe einzeln ausgelesen werden. Um brauchbare Analysen zu erhalten, waren jeweils ca. 150 Kriställchen notwendig. Dabei können sehr kleine anhaftende Gelpartikelchen übernommen worden sein. Da das Gel überschüssiges $Na_2C_6H_2O_4$ enthielt, ist verständlich, daß die C-Gehalte zu hoch und die Cd-Gehalte zu niedrig gefunden werden. Auf Grund der Röntgenstrukturanalyse besteht jedoch an der Richtigkeit der Molekülformel kein Zweifel.

Die Dichte der Verbindung wurde an einem Einkristall nach der Schwebemethode in einem Cyclohexan/Bromoform Gemisch zu 1.61g/cm^3 bestimmt.

D.3.2 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die kristallographischen Daten, die Atomparameter und ihre anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 69 und 70 zusammengestellt, die berechneten und beobachteten Strukturfaktoren in Tab. 97 (Anhang).

Da das $Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$ mit dem $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$ isotyp ist, wird im folgenden nur auf Unterschiede in den Bindungsabständen und Bindungswinkeln eingegangen. Diese sind in der Tabelle 71 zusammengestellt.

Der mittlere Cd-O Abstand ist mit 226.4 pm etwas niedriger als der in der Literatur gefundene Wert ($Cd\text{-}O_{Lit}$: 234 pm (17)). Die Bindungsordnung wird deshalb mit 2.34 relativ hoch berechnet.

Das Benzochinatanion ist identisch mit dem in der Mn-Verbindung gefundenen. Die Abweichungen von der planaren Struktur sind noch geringer als beim Mn-Salz und liegen innerhalb der Fehlergrenzen. In Abb.39 sind diese zusammen mit der Ebenengleichung dargestellt.

Überraschend sind die $Na(H_2O)_3$ Oktaeder in der Cd-Struktur innerhalb der Fehlergrenzen gleichwertig. Die mittleren Na-O Abstände betragen 241.5 pm (Na(1)-H_2O(2) = 241.2pm, Na(2)-H_2O(2) 241.8 pm), woraus sich eine Bindungsordnung für die Na^+ - Ionen zu 1.08 errechnet. Die H_2O-Oktaeder sind im Mittel etwas weniger verzerrt. Die O-O Abstände senkrecht zur dreizähligen Achse sind nur 310.5 pm ($H_2O(2)$-$H_2O(2)$) lang, die übrigen 6 O-O Abstände 370 pm ($H_2O(2)$-$H_2O(2')$ = 371.0 pm, $H_2O(2)$-$H_2O(2'')$ = 369.2 pm, Tab.67). Man spricht also auch hier besser von einem trigonalen Antiprisma, als von einem Oktaeder.

In der Schichtebene (a-b Ebene) ist das Cd-Dioxido-p-benzochinon-Netz entsprechend des größeren Radius des Cd^{2+} im Vergleich zur Mn-Verbindung gedehnt. (r_{Cd}: 95pm(Shannon u. Prewitt), 103pm (Goldschmidt), 97pm (Pauling), 114pm (Ladd); r_{Mn} : 82pm, 91pm, 80pm 93pm (43,45).Überraschend sind die Schichten senkrecht zu Schicht-

ebene dichter gepackt, die c-Achse ist um 9.3 pm verkürzt. Daher sind auch die Na-Na Abstände um 4.6 pm kürzer als in der Mn-Verbindung ($Na\text{-}Na_{Cd}$: 323.7 pm, $Na\text{-}Na_{Mn}$: 328.3 pm).

Die Dehnung in der a-b Ebene und die Stauchung in der c-Richtung führt zu einer stärkeren Verzerrung der Koordinationspolyeder um die Cd-Atome. Sie sind in c-Richtung zu einem trigonalen Antiprisma gestaucht, in der die beiden Dreiecksflächen um die c-Achse auf ein trigonales Prisma gegeneinander verdreht sind. Die O-O Abstände senkrecht zur c-Achse betragen 368.5pm (O-O("")), von den übrigen 6 O-O Abständen sind je drei gleich lang (266.5pm (O-O), bzw. 326.8pm (O-O('), Tab. 71). In der Mn-Verbindung ist diese Stauchung erheblich geringer. Die unterschiedliche Stauchung führt aber zu sehr ähnlichen O-Cd-O Valenzwinkeln (92.4°, 72.2°).

Die zweite und dritte Hydrathülle unterscheiden sich kaum von denen, die in der Mn-Verbindung gefunden werden.

Tabelle 69

Kristalldaten von $Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$

Molekulargewicht	:	1116.8
Kristallform	:	hexagonale Säule
Auslöschungsgesetze	:	keine
Raumgruppe	:	$P\bar{3}1m - D^1_{3d}$
Gitterkonstanten	:	a = 1444.5 (0.2) pm c = 647.4 (0.2) pm
Elementarzellenvolumen	:	$V_{EZ} = 1169.9\cdot 10^9$ pm^3
Experimentelle Dichte	:	$\varrho_{ex} = 1.61$ g/cm^3
Röntgenographische Dichte	:	$\varrho_{rö} = 1.58$ g/cm^3
Linearer Schwächungskoeffizient	:	$\mu = 80.48$ cm^{-1} (CuK_α)
Zahl der gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexe	:	495
Zahl der variablen Parameter	:	51
Richtigkeitsquotiente	:	R = 0.037 R_W = 0.037 R_G = 0.045

Tabelle 70

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$
(in der unteren Zeile ist jeweils die Standardabweichung angegeben)

ATOM		X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CD	2c	.3337 0.0000	.6667 0.0000	0.0000 0.0000	.1667 0.0000	.0209 .0003	.0209 .0003	.0452 .0005	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000	.0104 .0002
NA1	1a	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000	.0833 0.0000	.0478 .0027	.0478 .0027	.0357 .0043	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000	.0238 .0013
NA2	1b	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000	.5000 0.0000	.0833 0.0000	.0446 .0025	.0446 .0025	.0344 .0040	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000	.0223 .0012
C1	121	.0961 .0003	.5285 .0003	.1099 .0008	1.0000 0.0000	.0236 .0020	.0279 .0024	.0355 .0028	.0073 .0021	-.0008 .0020	.0120 .0017
C2	6k	0.0000 0.0000	.4632 .0005	.2082 .0012	.5000 0.0000	.0275 .0032	.0551 .0077	.0407 .0044	0.0000 0.0000	-.0234 .0055	.0276 .0038
O1	121	.3745 .0003	.5516 .0003	-.1031 .0006	1.0000 0.0000	.0435 .0020	.0424 .0021	.0426 .0022	-.0142 .0018	-.0177 .0018	.0214 .0016
H2O1	6j	.2276 .0002	-.2276 .0002	.5000 0.0000	.5000 0.0000	.0557 .0027	.0557 .0027	.0464 .0033	.0156 .0031	.0156 .0031	.0217 .0032
H2O2	6i	0.0000 0.0000	.1241 .0004	.2508 .0010	.5000 0.0000	.0598 .0042	.0312 .0049	.0541 .0037	0.0000 0.0000	.0003 .0060	.0155 .0025
H2O3	121	.3122 .0004	.2000 .0004	.1872 .0009	1.0000 0.0000	.0570 .0029	.0699 .0033	.0716 .0034	-.0173 .0029	-.0147 .0027	.0340 .0027

Tabelle 71

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im $Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$

1) Bindungsabstände

a) im Cd - Polyeder

Cd	-	O	226.4 (0.4)
O	-	O	266.5 (0.5)
O	-	O(')	326.8
O	-	O('')	368.5

b) in den Na-Oktaedern

Na(1)	-	$H_2O(2)$	241.8 (0.6)
Na(2)	-	$H_2O(2)$	241.2 (0.6)
$H_2O(2)$	-	$H_2O(2)$	310.5
$H_2O(2)$	-	$H_2O(2')$	371.0
$H_2O(2)$	-	$H_2O(2'')$	369.2

c) im $C_6H_2O_4^{2-}$ Anion

O	-	O	266.5 (0.5)
O	-	C(1)	127.2 (0.5)
C(1)	-	C(1)	153.1 (0.3)
C(1)	-	C(2)	138.3 (0.5)

d) um die H_2O Moleküle

$H_2O(1)$	-	O	274.8 (0.8)
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	277.5 (0.8)
$H_2O(2)$	-	$H_2O(2)$	310.5 (1.0)
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	288.7 (0.8)
$H_2O(3)$	-	$H_2O(3')$	273.5 (1.1)
$H_2O(3)$	-	$H_2O(3'')$	280.5 (1.0)

2) Bindungswinkel

a) im Cd-Polyeder

O	-	Cd	-	O	72.1
O	-	Cd	-	O(')	92.4

b) im Na-O (H_2O) Oktaeder

$H_2O(2)$	-	Na(1)	-	$H_2O(2)$	79.9
$H_2O(2)$	-	Na(2)	-	$H_2O(2)$	80.1

c) im $C_6H_2O_4^{2-}$ Anion

O	-	C(1)	-	C(1)	116.5
O	-	C(1)	-	C(2)	123.9
C(1)	-	C(1)	-	C(2)	119.6
C(1)	-	C(2)	-	C(1)	120.7

d) um das $H_2O(1)$ - Molekül

O	-	$H_2O(1)$	-	O	122.05

e) im $H_2O(3)$-Tetraeder

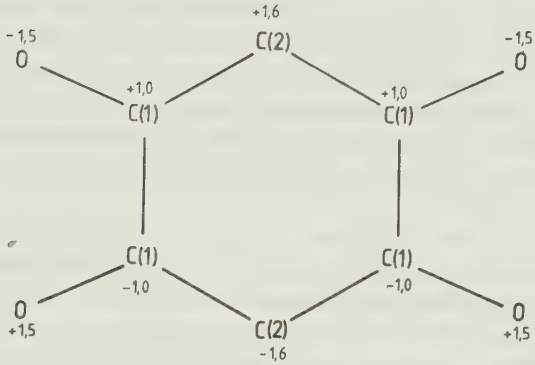
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(2)$	107.8
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(3')$	122.7
$H_2O(1)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(3'')$	121.3
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(3')$	83.0
$H_2O(2)$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(3'')$	93.0
$H_2O(3')$	-	$H_2O(3)$	-	$H_2O(3'')$	113.7

Abbildung 39

Auslenkungen der Atome des $C_6H_2O_4^{2-}$ Systems von einer parallel in den Ring gelegten und optimierten Ebene (in pm)

Die Ebenengleichung lautet:

$-6.7473x + 13.4945y + 2.3101z = 6.7473$



E. $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

In den bisher beschriebenen Strukturen der polymeren Komplexe wurden ein-, zwei- und dreidimensionale Verbände mit oktaedrisch koordinierten Kationen behandelt. Der Systematik halber schien es interessant, auch Komplexe mit größeren Kationen herzustellen und strukturell zu untersuchen. Als Vertreter aus dieser Reihe wird hier ein Dichloranilatkomplex des Cers beschrieben.

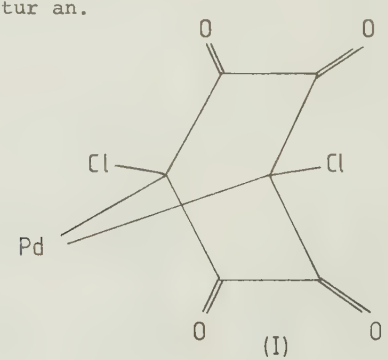
Hinsichtlich der Koordinationsmöglichkeiten entspricht die Chloranilsäure dem 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon. Da in ihr jedoch die an den C-Atomen gebundenen Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind, werden die Sauerstoffatome infolge des -I Effektes der Chloratome über Konjugationseffekte elektronenärmer als beim nicht chlorierten Dihydroxy-p-benzochinon. Dies hat zur Folge, daß

a) die OH-Protonen acider werden (pK_1 = 0.65, pK_2 = 2.73 (46)),

b) der O-H Bindungsabstand um 10.1pm bzw. 18.1pm länger wird (90 pm, bzw. 98pm und 79.9 pm (41,42,38))

und c) die mit dem Chloranilatanion gebildeten Metallkomplexe nicht so schwer löslich sind, so daß es einfacher sein müßte, für Strukturanalysen geeignete Einkristalle zu erhalten.

In der Literatur sind nur wenige Chloranilatkomplexe beschrieben. Eine ungewöhnliche Koordination liegt nach Krasochka et al. in den Pd-Salzen $(Pd(C_6Cl_2O_4)Cl_2)^{2-}$ und $(Pd(C_6Cl_2O_4)Cl)_2^{2-}$ vor: In beiden Strukturen koordiniert der Ligand offensichtlich als Dicarbanion, in dem er das Pd mit dem C3 und C6 Atom koordiniert(I).Während die C-O Bindungslänge mit 127 - 129 pm etwas länger ist als im freien Chloranilat, zeigt die C-O Bande im IR-Spektrum, die oberhalb von 1600 cm^{-1} kommt eine lokalisierte Elektronenstruktur an.



(I)

Gleichzeitig mit den eigenen Untersuchungen hat I.Baumgartner in unserem Arbeitskreis das $NaLa(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ strukturell bearbeitet. Die Ergebnisse dieser Strukturbestimmung werden in einem späteren Kapitel mit denen der Ce-Verbindung verglichen.

Die Struktur der freien Chloranilsäure wurde von Anderson eingehend untersucht. In ihr liegen diesselben Bindungsverhältnisse wie im 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon vor:
Sie besitzt zwei verschiedene C-O Abstände (122.2pm und 132.2pm), die den C = O und den C - O - H Bindungen entsprechen, sowie zwei unterschiedliche C-C Abstände (144.5pm (C = C) und 150.1 pm (C - C)). Das Ringsystem ist eben (47,48).

Im Chloranilatanion des $(NH_4)_2$-Salzes findet Anderson Bindungsverhältnisse wie im $K_2C_6H_2O_4$: Es handelt sich um 2 Trimethinoxonolsysteme, die über zwei Einfachbindungen miteinander verknüpft werden (vgl.Abb. 30 und S.152, (41)).

E.1 Darstellung

Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten auch hier über die Gelkristallisation gewonnen werden. Zu einem Gemisch von 6ml 2m wässeriger Essigsäure und 3ml einer gesättigten wässerigen $Na_2C_6Cl_2O_4$ Lösung werden unter Rühren 2.5 ml einer 2m wässerigen $Na_2H_2SiO_4$ Lösung zugetropft, und das Gemisch in ein Reagenzglas gefüllt. Nachdem das Gel geliert ist, wird es mit 3ml einer mit 1m HCl angesäuerten 0.1m $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3$ Lösung überschichtet. Im Verlaufe von ca. 3 Wochen wachsen im Gel kleine, schwarze, verzerrte Pseudo-Oktaeder und monokline Quader bis zu 0.5mm heran.

Nachdem die Kristalle diese Größe erreicht hatten, wurde das Gel wie auf Seite 19 beschrieben aufgearbeitet, und die Kristalle isoliert. Ein Vergleich der Pulveraufnahmen beider Kristallformen zeigte, daß sie isostrukturell waren. Die chemische Analyse ergab folgende Werte: Ce: 21.98% (ber. 21.21%), C: 21.25% (ber. 21.80%), H: 1.98% (ber. 1.80%). Die Dichte der Verbindung wurde über die Schwebemethode in einem Cyclohexan/Bromoform Gemisch zu 2.17 g/cm^3 bestimmt.

E.2 Kristallographische Daten

Die kristallographischen Daten wurden wegen der leichteren Justierbarkeit an einem quaderförmigen Kriställchen an Hand von Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen abgeleitet. Die Achsen und Winkel der monoklinen Elementarzelle betragen:

$$a = 1388.7(0.4)\ pm$$
$$b = 1145.5(0.3)\ pm \qquad \beta = 95.0^{\circ}\ (0.03)$$
$$c = 1279.3(0.4)\ pm$$

Es treten systematische Auslöschungen für hkl : h + k = 2n
hOl : l = 2n auf.

Diese entsprechen der Raumgruppe Cc - C_s^4 und der korrespondierenden zentrosymmetrischen C2/c - C_{2h}^6. Für die anschließende Strukturbestimmung wurde der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Cc der Vorzug gegeben.

In Tabelle 72 sind die kristallographischen Daten der Verbindung zusammengefaßt. Tabelle 89 (Anhang) enthält die relevanten Pulverdaten.

Tabelle 72

Kristalldaten von $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Molekulargewicht	:	662.14
Kristallform	:	verzerrte Bipyramiden und verzerrte Quader
Auslöschungsgesetze	:	hkl : h + k = 2n hOl : l = 2n
Raumgruppe	:	Cc - C_s^4
Gitterkonstanten	:	a = 1388.7(0.4) pm b = 1145.5(0.3) pm $\beta = 95.00^{\circ}$ (0.03) c = 1279.3(0.4) pm
Elementarzellenvolumen	:	$V_{EZ} = 2027.2 \cdot 10^9\ pm^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	:	z = 4
Experimentelle Dichte	:	$\varrho_{ex} = 2.17\ g/cm^3$
Röntgenographische Dichte	:	$\varrho_{rö} = 2.20\ g/cm^3$
Linearer Schwächungskoeffizient koeffizient	:	$\mu = 26.46\ cm^{-1}$ (MoK_α)
Zahl der gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexe	:	3227
Zahl der variablen Parameter	:	278
Richtigkeitsquotiente	:	R = 0.033 R_W = 0.033 R_G = 0.047

E.3 Strukturbestimmung

E.3.1 Messung der Intensitäten und Bestimmung der F_o-Werte

Die für die Strukturbestimmung nötigen Daten wurden mit einem Quaderchen, das die Ausmaße 0.2 x 0.4 x 0.2 mm besaß, am AED gesammelt. Der Kristall war während der Messung in einem Markröhrchen eingeschmolzen. Mit MoK_α - Strahlung wurden bis zu einem Beugungswinkel von $\vartheta = 25^\circ$ 6253 Reflexe vermessen. Von diesen waren 3227 symmetrieunabhängig. 116 Reflexe mit $F \leq 2.5\sigma_{F_o}$ wurden als nicht beobachtet eingestuft, und für die Strukturanalyse nicht herangezogen. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt.

E.3.2 Bestimmung der Lageparameter

Zur Ermittlung der Lageparameter (Schweratommethode) wurde eine Pattersonsynthese gerechnet, deren Maxima in der Tabelle 73 nach sinkender Höhe zusammengefaßt sind.

Tabelle 73

Auszug aus der Pattersonsynthese für $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

PATTERSON MAP 1 FOR CE(C6CL2O4)2 * 6 H2O

MAXIMUM = 999.10, MINIMUM = -36.42

MULTIPLIED BY .0400 (SCAN 2)

	ATOM		HEIGHT	X/A	Y/B	Z/C	S.O.F.	MOLECULE		ELEVATION
1	Q	1	999.	0.0000	0.0000	0.0000	.2500	0		0.00
2	Q	2	999.	.0000	1.0000	.0000	** .0000	FROM	1	
3	Q	3	999.	.5000	.5000	.0000	** .0000	FROM	1	
4	Q	4	417.	.5000	.0416	.5000	.5000	0		0.00
5	Q	5	417.	.0000	.5416	.5000	** .0000	FROM	4	
6	Q	6	417.	.0000	.4584	.5000	** .0000	FROM	4	
7	Q	7	417.	.5000	.9584	.5000	** .0000	FROM	4	
8	Q	8	262.	.3983	0.0000	.0772	.5000	0		0.00
9	Q	9	262.	.3983	1.0000	.0772	** .0000	FROM	8	
10	Q	10	127.	.1017	.0464	.4225	1.0000	0		0.00
11	Q	11	127.	.1017	.9536	.4225	** .0000	FROM	10	
12	Q	12	120.	.2967	.6786	.3084	1.0000	0		0.00
13	Q	13	120.	.2967	.3214	.3084	** .0000	FROM	12	
14	Q	14	114.	.2033	.6346	.1922	1.0000	0		0.00
15	Q	15	114.	.2033	.3654	.1922	** .0000	FROM	14	
16	Q	16	80.	.2181	0.0000	.1394	.5000	0		0.00
17	Q	17	80.	.2181	1.0000	.1394	** .0000	FROM	16	
18	Q	18	77.	.1845	0.0000	.0482	.5000	0		0.00

Da die Raumgruppe die gleiche ist wie beim $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$, kann die Pattersonsynthese analog interpretiert werden. Die beiden Peaks bei (0,0,0) und (0,0,0.5) entsprechen wieder den trivialen Maxima einer C-zentrierten Zelle. Der nächsthöchste Peak bei (0.5000, 0.0416, 0.5000) ist den Ce-Ce Vektoren zuzuordnen. Als Vektoren der nächsten Höhe folgen die Ce-Cl Kombinationen.

Da sich in der Elementarzelle 4 Ce-Atome (z = 4) befinden, und die Raumgruppe Cc aus nur einer allgemeinen vierzähligen Punktlage besteht, gilt auch hier die Beziehung, die aus der Kombination eines Satzes äquivalenter Positionen gewonnen wurde (vgl. Seite 69): Man findet für diesen Fall Vektoren, die durch das Tripel (0,2y,0.5),(0,-2y,0.5) usw. definiert sind. Daraus folgt:
x und z sind wiederum frei wählbar; y erhält man aus v des Pattersontripels u = 0.5000, v = 0.0416, w = 0.5000.
Folgende 4 Zuordnungen sind möglich:

$$y = \begin{cases} 0.4792 \\ 0.0208 \\ 0.2708 \\ 0.2292 \end{cases}$$

Davon sind die Werte y = 0.4792 und 0.0208 einerseits , sowie y = 0.2708 und 0.2292 andererseits äquivalent (Spiegelung um 0.2500). Daraus resultieren 2 Möglichkeiten, die Ce-Atome in der Elementarzelle zu verteilen:

1)	Ce :	0.0000	0.2708	0.2500
2)	Ce :	0.0000	0.0208	0.2500

Da bei 1) das Ce-Atom von 6 weiteren Ce-Atomen gleichmäßig umgeben war, und die Differenzfouriersynthese mit diesen Parametern einen signifikant besseren R-Wert erbrachte, wurde dieser Position der Vorzug gegeben. Die Differenzfouriersynthese mit diesen Parametern besaß einen R-Wert von R = 0.34 . Sie enthüllte die Lagen der übrigen Atome. Nach der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren und deren Umwandlung in Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren sank der R-Wert schließlich auf R = 0.033. 21 Reflexe, die von der Extinktion besonders betroffen schienen und daher eine große Abweichung von F_c zeigten, wurden bei den letzten Verfeinerungszyklen unterdrückt.

Tabelle 74

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$
(in der unteren Zeile ist jeweils die Standardabweichung angegeben)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CE	0.0000	.2713	.2500	1.0000	.0158	.0303	.0182	.0004	-.0034	-.0001
	0.0000	.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0002	.0005	.0001	.0005
CL1	.3987	.2766	.3267	1.0000	.0355	.0818	.0317	.0017	-.0011	-.0076
	.0006	.0007	.0007	0.0000	.0035	.0064	.0045	.0030	.0033	.0027
CL2	.1017	.2244	.6736	1.0000	.0244	.0745	.0354	.0010	.0027	-.0045
	.0005	.0006	.0007	0.0000	.0029	.0059	.0041	.0028	.0029	.0023
CL3	.6998	.3993	.4405	1.0000	.0363	.0997	.0398	.0224	.0175	.0383
	.0003	.0006	.0005	0.0000	.0019	.0031	.0023	.0021	.0016	.0019
CL4	.2953	.5855	.5566	1.0000	.0347	.0917	.0560	.0253	.0198	.0283
	.0004	.0006	.0005	0.0000	.0018	.0030	.0025	.0021	.0016	.0017
O1	.1824	.3056	.3048	1.0000	.0278	.0615	.0299	.0158	-.0093	-.0075
	.0011	.0018	.0012	0.0000	.0067	.0076	.0058	.0057	.0047	.0060
O11	.4332	.1935	.5578	1.0000	.0300	.0620	.0411	-.0075	-.0056	.0119
	.0011	.0017	.0015	0.0000	.0060	.0081	.0076	.0066	.0053	.0061
O2	.0629	.2973	.4536	1.0000	.0176	.0526	.0223	-.0006	-.0100	.0039
	.0010	.0016	.0013	0.0000	.0048	.0067	.0055	.0049	.0041	.0046
O22	.3154	.2043	.7037	1.0000	.0295	.0573	.0295	.0088	-.0123	-.0046
	.0011	.0018	.0013	0.0000	.0068	.0083	.0062	.0059	.0050	.0059
O3	.5795	.5884	.3327	1.0000	.0193	.0500	.0239	.0098	.0010	.0013
	.0009	.0014	.0011	0.0000	.0053	.0083	.0062	.0058	.0047	.0053
O33	.5899	.3330	.6221	1.0000	.0243	.0558	.0366	.0215	.0007	.0130
	.0010	.0014	.0012	0.0000	.0060	.0089	.0080	.0070	.0056	.0062
O4	.4081	.6651	.3823	1.0000	.0263	.0349	.0259	.0006	.0041	.0036
	.0010	.0013	.0011	0.0000	.0063	.0077	.0065	.0059	.0051	.0059
O44	.4246	.4126	.6669	1.0000	.0390	.0417	.0347	.0050	.0196	.0099
	.0010	.0014	.0013	0.0000	.0072	.0079	.0087	.0067	.0066	.0062
C1	.2227	.2801	.3949	1.0000	.0503	.0278	.0315	.0044	-.0090	-.0086
	.0012	.0019	.0016	0.0000	.0104	.0110	.0125	.0075	.0086	.0074
C11	.3505	.2271	.5238	1.0000	.0179	.0236	.0314	-.0034	-.0087	.0031
	.0011	.0015	.0015	0.0000	.0081	.0104	.0124	.0061	.0081	.0052
C2	.1493	.2768	.4792	1.0000	.0297	.0516	.0261	-.0050	-.0060	-.0034
	.0014	.0020	.0017	0.0000	.0114	.0141	.0136	.0078	.0102	.0073

Fortsetzung von Tabelle 74

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C22	.2817	.2206	.6103	1.0000	.0071	.0347	.0236	.0009	-.0092	.0008
	.0009	.0016	.0013	0.0000	.0043	.0098	.0076	.0053	.0043	.0044
C3	.5464	.5434	.4102	1.0000	.0205	.0276	.0490	-.0075	.0038	-.0044
	.0011	.0014	.0015	0.0000	.0072	.0080	.0113	.0077	.0074	.0060
C33	.5520	.4117	.5593	1.0000	.0249	.0408	.0348	.0058	-.0030	.0182
	.0011	.0016	.0014	0.0000	.0071	.0088	.0094	.0072	.0065	.0063
C4	.4464	.5897	.4384	1.0000	.0178	.0327	.0154	-.0010	.0011	-.0106
	.0009	.0013	.0012	0.0000	.0058	.0073	.0068	.0055	.0050	.0051
C44	.4556	.4579	.5892	1.0000	.0210	.0458	.0093	.0068	.0017	.0053
	.0010	.0015	.0009	0.0000	.0061	.0097	.0049	.0054	.0045	.0060
C1'	.3201	.2649	.4240	1.0000	.0202	.0321	.0331	-.0004	-.0009	-.0014
	.0012	.0016	.0015	0.0000	.0077	.0072	.0092	.0059	.0063	.0053
C2'	.1856	.2434	.5820	1.0000	.0211	.0522	.0210	-.0033	-.0075	-.0040
	.0012	.0022	.0015	0.0000	.0065	.0102	.0088	.0073	.0057	.0064
C3'	.5921	.4613	.4750	1.0000	.0199	.0655	.0341	-.0034	.0046	-.0016
	.0010	.0018	.0015	0.0000	.0066	.0127	.0110	.0098	.0070	.0069
C4'	.4096	.5458	.5287	1.0000	.0201	.0270	.0253	.0108	.0059	.0135
	.0011	.0016	.0014	0.0000	.0084	.0086	.0094	.0075	.0073	.0067
H201	.0665	.4569	.1694	1.0000	.0652	.0505	.0684	.0159	-.0043	-.0194
	.0014	.0019	.0018	0.0000	.0116	.0108	.0115	.0091	.0091	.0088
H202	-.0685	.4495	.3438	1.0000	.0269	.0489	.0436	.0002	-.0144	.0102
	.0009	.0016	.0014	0.0000	.0052	.0080	.0064	.0058	.0047	.0052
H203	.7652	.3051	.6481	1.0000	.0172	.0415	.0250	-.0015	-.0002	.0050
	.0005	.0008	.0007	0.0000	.0029	.0049	.0041	.0036	.0027	.0030
H204	.9194	.3887	.5778	1.0000	.0677	.1702	.0630	-.0027	.0076	.0360
	.0017	.0030	.0021	0.0000	.0137	.0227	.0128	.0138	.0109	.0140
H205	-.4175	.0983	.4344	1.0000	.0436	.1003	.0585	-.0316	-.0108	.0295
	.0011	.0022	.0017	0.0000	.0061	.0134	.0101	.0096	.0065	.0073
H206	.2356	.5442	.2729	1.0000	.0217	.0385	.0421	.0196	-.0146	-.0245
	.0005	.0007	.0007	0.0000	.0028	.0044	.0044	.0035	.0028	.0029

In Tabelle 74 sind die erhaltenen Positionsparameter und deren anisotroper Temperaturfaktoren zusammengefaßt, die berechneten und beobachteten Strukturfaktoren in der Tab. 98 (Anhang). Die abschließende Differenzfouriersynthese war nur noch geringfügig gewellt. Das Maximum der Elektronendichte betrug $1.71 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3, das Minimum $-1.00 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3.

E.4 Strukturbeschreibung

E.4.1 Die Koordination der Ce-Atome

Das Ce-Atom weist die Koordinationszahl 10 auf. Dabei sind acht Koordinationsstellen durch Sauerstoffatome von vier verschiedenen Ligandmolekülen chelatartig, die restlichen zwei durch Wassermoleküle abgesättigt (Abb.40). Die zehn Liganden bilden verzerrte Dodekaeder. In Tabelle 75 sind die Bindungsabstände und Bindungswinkel in einem solchen Dodekaeder zusammengefaßt.

Abbildung 40

Ce-Dodekaeder

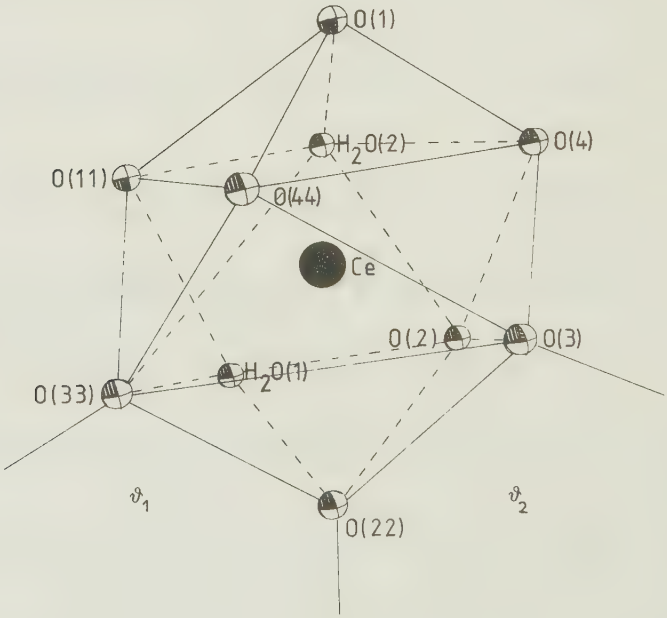


Tabelle 73

Interatomare Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im Ce-Dodekaeder

a) Bindungsabstände

Ce	-	O(1)	260.0	(1.3)
Ce	-	O(11)	255.8	(1.3)
Ce	-	O(2)	266.7	(1.4)
Ce	-	O(22)	259.7	(1.3)
Ce	-	O(3)	255.7	(1.3)
Ce	-	O(33)	243.6	(1.3)
Ce	-	O(4)	250.9	(1.3)
Ce	-	O(44)	254.6	(1.3)
Ce	-	$H_2O(1)$	257.1	(1.9)
Ce	-	$H_2O(2)$	259.1	(1.6)

b) Bindungswinkel

O(1)	-	Ce	-	O(11)	119.6	445.8+)
O(1)	-	Ce	-	O(2)	59.7	261.8
O(1)	-	Ce	-	O(22)	164.9	515.1
O(1)	-	Ce	-	O(3)	68.8	291.5
O(1)	-	Ce	-	O(33)	73.2	300.8
O(1)	-	Ce	-	O(4)	115.9	433.1
O(1)	-	Ce	-	O(44)	126.4	459.2
O(1)	-	Ce	-	$H_2O(1)$	66.7	284.1
O(1)	-	Ce	-	$H_2O(2)$	98.4	393.0
O(11)	-	Ce	-	O(2)	164.3	517.3
O(11)	-	Ce	-	O(22)	59.9	257.5
O(11)	-	Ce	-	O(3)	128.9	461.5
O(11)	-	Ce	-	O(33)	67.1	275.9
O(11)	-	Ce	-	O(4)	123.2	445.7
O(11)	-	Ce	-	O(44)	68.7	288.0
O(11)	-	Ce	-	$H_2O(1)$	66.8	282.2
O(11)	-	Ce	-	$H_2O(2)$	101.1	397.6
O(2)	-	Ce	-	O(22)	116.1	446.5
O(2)	-	Ce	-	O(3)	66.6	286.7
O(2)	-	Ce	-	O(33)	123.7	440.7
O(2)	-	Ce	-	O(4)	63.4	272.3
O(2)	-	Ce	-	O(44)	125.5	463.3
O(2)	-	Ce	-	$H_2O(1)$	101.0	404.0
O(2)	-	Ce	-	$H_2O(2)$	68.6	280.8
O(22)	-	Ce	-	O(3)	124.4	455.9
O(22)	-	Ce	-	O(33)	116.9	428.9
O(22)	-	Ce	-	O(4)	69.7	291.8
O(22)	-	Ce	-	O(44)	68.5	289.5
O(22)	-	Ce	-	$H_2O(1)$	101.7	400.9
O(22)	-	Ce	-	$H_2O(2)$	67.8	289.4
O(3)	-	Ce	-	O(33)	68.9	282.8
O(3)	-	Ce	-	O(4)	63.5	266.6
O(3)	-	Ce	-	O(44)	68.5	287.3
O(3)	-	Ce	-	$H_2O(1)$	133.4	471.1
O(3)	-	Ce	-	$H_2O(2)$	128.8	464.2
O(33)	-	Ce	-	O(4)	121.4	431.2
O(33)	-	Ce	-	O(44)	62.0	256.9
O(33)	-	Ce	-	$H_2O(1)$	85.1	340.6
O(33)	-	Ce	-	$H_2O(2)$	157.2	492.7
O(4)	-	Ce	-	O(44)	69.9	289.6
O(4)	-	Ce	-	$H_2O(1)$	152.9	493.8
O(4)	-	Ce	-	$H_2O(2)$	81.4	332.7
O(44)	-	Ce	-	$H_2O(1)$	132.5	468.4
O(44)	-	Ce	-	$H_2O(2)$	133.8	472.4
$H_2O(1)$	-	Ce	-	$H_2O(2)$	71.6	301.8

+) Abstand der den Bindungswinkel einschließenden Eckatome (in pm)

Von den acht Sauerstoffatomen, die von den Chloranilatanionen stammen, bilden die Atome O(1), O(11), O(2), O(22) eine Ebene (Tab. 76), unterhalb derer sich das Ce-Atom im Abstand von 34.75 pm befindet.

Tabelle 76

Ebenengleichung der von den Atomen O(1), O(11), O(2), O(22) gebildeten Ebene und ihre Abweichungen (in pm)

Ebenengleichung:	
-0.4201x + 11.4898y + 0.4020z = 3.5641	
O(1)	-0.77
O(11)	+0.78
O(2)	+0.77
O(22)	-0.78
Ce	-34.75

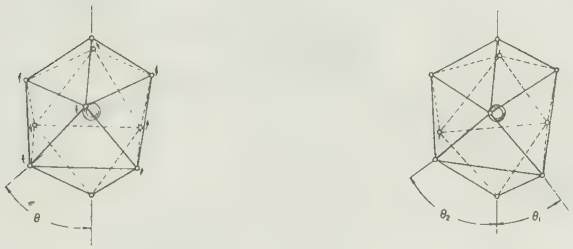
Noch weiter darunter liegen, gleichmäßig um das Ce-Atom angeordnet, die restlichen O-Atome (O(3), O(33), O(4), O(44)). Die Sauerstoffatome der Chloranilatanionen bilden insgesamt eine Art "Korb", in den das Ce-Atom leicht hineingezogen wird.

Hohe Koordinationszahlen sind nicht selten bei den Lanthaniden. KZ = 10 findet man z.B. in folgenden Verbindungen: $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (49), $Ce(NO_3)_5^{2-}$ (50), $Ce(NO_3)_4(OPPh_3)_2$ (51), $La(NO_3)_3 \cdot (C_{10}H_8N_2)_2$ (52), $Ho(H_2O)_4(HCO_3)_3 \cdot 2H_2O$ (53), $U(CH_3COO)_4$ (54), La(EDTA) (55), $La(HEDTA) \cdot 3H_2O$ (56) und im homöotypen $NaLa(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (3).

Nach theoretischen Arbeiten von R.B.King (57) gibt es für die Koordinationszahl 10, die sich mit einer sp^3d^5f Hybridisierung vereinbaren läßt, zwei idealisierte Polyeder: Zum einen das s-bicapped Dodekaeder (BD) mit einer D_2-Symmetrie, zum anderen das s-bicapped quadratische Antiprisma (BQAP) mit D_{4d}-Symmetrie. Beide Polyeder lassen sich durch leichte Verzerrungen ineinander überführen. Diesen Anordnungen zugrunde liegen zwei um 45° gegeneinander verschobene Vierecke. Beim BD handelt es sich hierbei um zwei nicht ganz ebene Trapeze, beim BQAP um zwei planare Quadrate (Abb. 41).

Abbildung 41

Darstellung zweier idealisierter zehnfach koordinierter Polyeder: (I) das bicapped quadratische Antiprisma (BQAP)(Symmetrie: D_{4d}), (II) das bicapped Dodekaeder (BD)(Symmetrie: D_2). Die Pfeile in Abb.(I) deuten an, wie die BQAP-Geometrie durch Verzerrungen in die BD-Geometrie überführt werden kann (aus 56).



(I) (II)

Der im $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ gefundene Polyeder ähnelt sehr dem BD, wobei (O(11) - O(44) - O(4) - H_2O(2))das eine Trapez, und (O(2) - H_2O(1) - O(33) - O(3)) das andere Trapez bilden. Als Kappenatome fungieren O(1) und O(22) (Abb.42). In Tabelle 77 sind die Ebenengleichungen der Trapeze und die Abstände der Atome zu diesen Ebenen, in Tabelle 78 die in den Trapezen auftretenden Winkel und Atomabstände zusammengefaßt.

Abbildung 42

Darstellung der beiden Trapeze im Ce-Dodekaeder

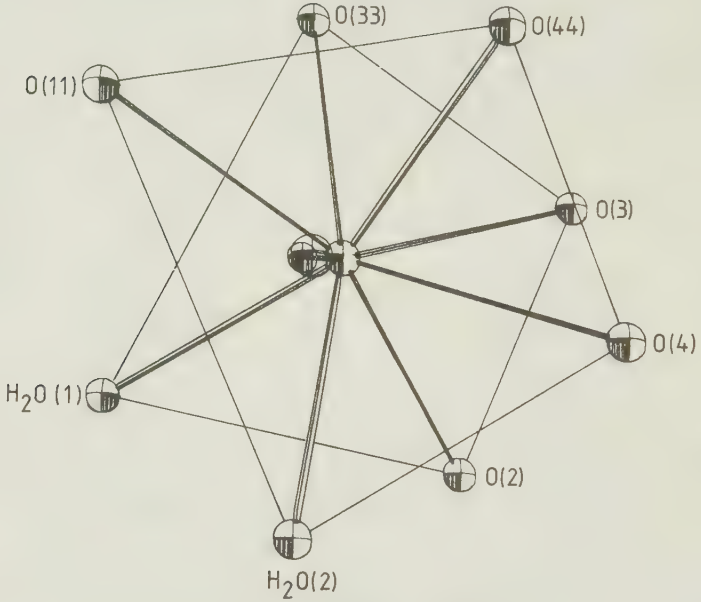


Tabelle 77

Ebenengleichung der Trapeze, und die Auslenkungen der Trapezatome (in pm)

Trapez 1 (O(11)-O(44)-O(4)-$H_2O(2)$)	
Ebenengleichung:	
13.729x - 0.6825y + 0.7343z = -1.0361	
O(11)	-4.79
O(44)	6.42
O(4)	-5.75
$H_2O(2)$	4.12

Fortsetzung von Tabelle 77

Trapez 2 (O(2)-H_2O(1)-O(33)-O(3))

Ebenengleichung:

13.7091x + 0.8509y + 0.7734z = 1.4472

O(2)	+1.84
O(3)	-2.54
O(33)	+2.22
H_2O(1)	-1.51

Der Winkel zwischen den Flächennormalen beträgt 7.65°

Tabelle 78

Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) zwischen den Eckatomen der Trapeze

a) Abstände

O(11)	-	O(44)	288.0
O(44)	-	O(4)	289.6
O(4)	-	H_2O(2)	332.7
H_2O(2)	-	O(11)	397.7
O(2)	-	O(3)	286.8
O(3)	-	O(33)	283.0
O(33)	-	H_2O(1)	340.8
H_2O(1)	-	O(2)	404.0

b) Winkel

O(11)	-	O(44)	-	O(4)	101.0
O(44)	-	O(4)	-	H_2O(2)	98.5
O(4)	-	H_2O(2)	-	O(11)	74.6
H_2O(2)	-	O(2)	-	O(3)	84.2
O(2)	-	O(3)	-	O(33)	104.3
O(3)	-	O(33)	-	H_2O(1)	97.7
O(33)	-	H_2O(1)	-	O(2)	73.8
H_2O(1)	-	O(2)	-	O(3)	84.1

Im BD sollten zwischen den Eckatomen der Trapeze nur Winkel von 77^{o} und 100^{o} auftreten, im BQAP ausschließlich 90^{o}. In der vorliegenden Verbindung kommen 3 Winkel den Werten des BD sehr nahe, während der vierte mit 84^{o} stark abweicht. Dies liegt in diesem Falle an der Planarität der Trapeze, die einen Winkel etwas vergrößert.

Ein weiteres Kriterium zur Unterscheidung beider Geometrien ist durch die Winkel Trapezatom-Zentralatom-Kappenatom (ϑ_1, ϑ_2) gegeben (Abb.40,41). Im idealen BD treten nur Winkel auf, die für $\vartheta_1 = 60.8^{o}$ und für $\vartheta_2 = 74.5^{o}$ betragen. Die Winkel im Ce-Polyeder sind in der Tabelle 79 zusammengefaßt.

Tabelle 79

Winkel: Trapezatom - Zentralatom - Kappenatom

a) Kappenatom O(1)					
O(1)	-	Ce	-	O(2)	59.7
O(1)	-	Ce	-	O(3)	68.8
O(1)	-	Ce	-	O(33)	73.3
O(1)	-	Ce	-	$H_2O(1)$	66.7
b) Kappenatom O(22)					
O(22)	-	Ce	-	O(11)	59.3
O(22)	-	Ce	-	O(4)	69.7
O(22)	-	Ce	-	O(44)	68.5
O(22)	-	Ce	-	$H_2O(2)$	67.8

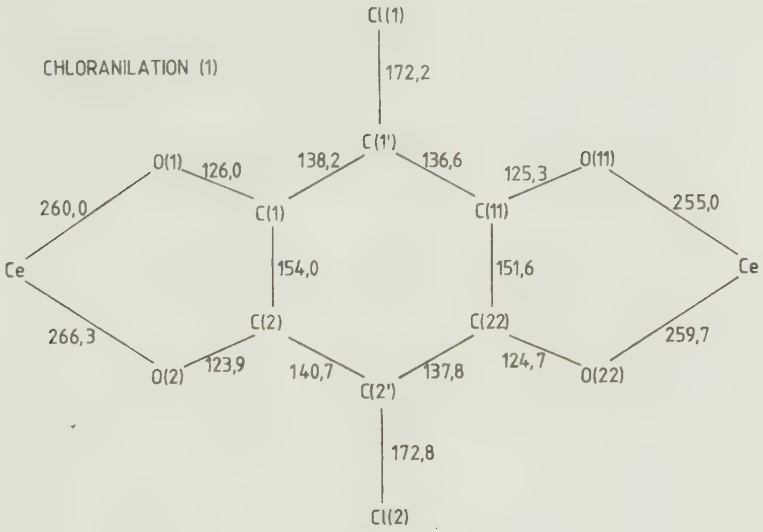
Auch hier stimmen die gefundenen Werte nur zum Teil mit den idealen überein.
Zusammenfassend kann man aber dennoch sagen, daß der Ce-Dodekaeder der Geometrie eines s-bicapped Dodekaeders sehr nahe kommt.

E.4.2 Das Chloranilation

In der Struktur sind zwei deutlich unterscheidbare Chloranilationen vorhanden. Sie werden im folgenden als Chloranilat (1) und Chloranilat (2) bezeichnet. Um die gewählte Bezifferung der Atome zu verdeutlichen, sind in Abb.43 die beiden Chloranilationen mit der Atombezifferung und den Bindungslängen dargestellt. Diese sind in Tab. 80 nochmals aufgeführt und untereinander verglichen. Tab.81 zeigt die Bindungswinkel.

Abbildung 43

Bindungsabstände (in pm) in den Chloranilationen



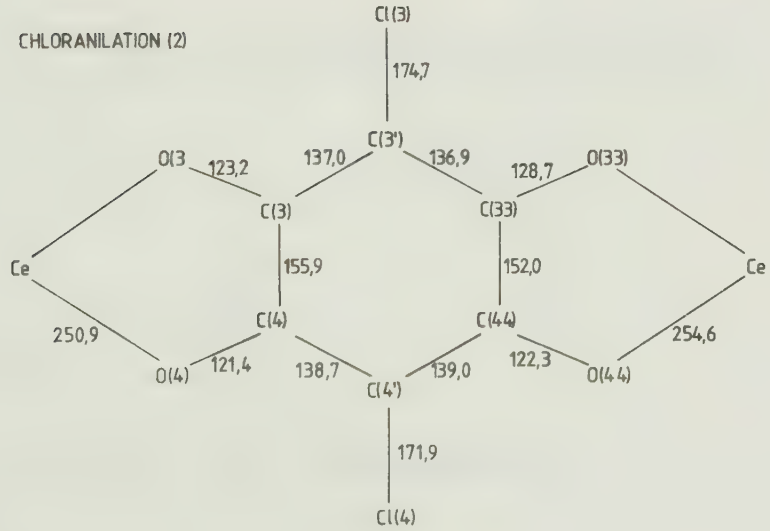


Tabelle 80

Bindungsabstände (in pm) in den beiden Chloranilationen

Chloranilat (1)			Chloranilat (2)			
Bindungsabstand zwischen		pm	Bindungsabstand zwischen		pm	Bindungslänge Δpm
Ce	- O(1)	260.0	Ce	- O(3)	255.7	4.3
Ce	- O(11)	255.0	Ce	- O(33)	244.4	10.6
Ce	- O(2)	266.3	Ce	- O(4)	250.9	15.4
Ce	- O(22)	259.7	Ce	- O(44)	254.6	5.1
Cl(1)	- C(1')	172.2	Cl(3)	- C(3')	174.7	2.5
Cl(2)	- C(2')	172.8	Cl(4)	- C(4')	171.9	0.9
O(1)	- C(1)	126.0	O(3)	- C(3)	123.2	2.8
O(11)	- C(11)	125.3	O(33)	- C(33)	128.7	3.4
O(2)	- C(2)	123.9	O(4)	- C(4)	121.4	2.5
O(22)	- C(22)	124.7	O(44)	- C(44)	122.3	2.4
C(1)	- C(1')	138.2	C(3)	- C(3')	137.0	1.2
C(1)	- C(2)	154.0	C(3)	- C(4)	155.9	1.9
C(11)	- C(1')	136.6	C(33)	- C(3')	136.9	0.3
C(11)	- C(22)	151.6	C(33)	- C(44)	152.0	0.4
C(22)	- C(2')	137.8	C(44)	- C(4')	139.0	1.2
C(2)	- C(2')	140.7	C(4)	- C(4')	138.7	2.0
Die Mittelwerte betragen:			Die Mittelwerte betragen:			
Ce	- O	260.2 (4.6)	Ce	- O	251.4 (5.1)	
Cl	- C	172.5 (0.4)	Cl	- C	173.3 (1.9)	
C	- O	124.9 (0.9)	C	- O	123.9 (3.3)	
C	- C	152.8 (1.7)	C	- C	153.9 (2.3)	
C	- C'	138.3 (1.7)	C	- C'	137.9 (1.1)	

Ce	-	O	255.8 (6.2)
Cl	-	C	172.9 (1.3)
C	-	O	124.4 (2.3)
C	-	C	153.4 (2.0)
C	-	C'	138.1 (1.4)

Tabelle 81

Bindungswinkel (in Grad) in den Chloranilationen

Chloranilation (1)						Chloranilation (2)						Δ Bindungswinkel
C(1)	-	O(1)	-	Ce	123.5	C(3)	-	O(3)	-	Ce	119.5	4.0
C(11)	-	O(11)	-	Ce	121.6	C(33)	-	O(33)	-	Ce	123.3	1.7
C(2)	-	O(2)	-	Ce	117.4	C(4)	-	O(4)	-	Ce	121.0	3.6
C(22)	-	O(22)	-	Ce	118.7	C(44)	-	O(44)	-	Ce	121.6	2.9
O(1)	-	C(1)	-	C(1')	128.0	O(3)	-	C(3)	-	C(3')	125.5	2.5
O(1)	-	C(1)	-	C(2)	111.2	O(3)	-	C(3)	-	C(4)	116.1	2.9
C(1')	-	C(1)	-	C(2)	120.4	C(3')	-	C(3)	-	C(4)	118.3	2.1
Cl(1)	-	C(1')	-	C(1)	117.9	C(3)	-	C(3')	-	Cl(3)	119.6	1.7
Cl(1)	-	C(1')	-	C(11)	121.4	Cl(3)	-	C(3')	-	C(33)	116.1	5.3
C(1)	-	C(1')	-	C(11)	120.2	C(3)	-	C(3')	-	C(33)	123.6	3.4
C(1')	-	C(11)	-	O(11)	128.0	C(3')	-	C(33)	-	O(33)	127.0	2.0
C(1')	-	C(11)	-	C(22)	121.3	C(3')	-	C(33)	-	C(44)	118.5	2.8
O(11)	-	C(11)	-	C(22)	110.8	O(33)	-	C(33)	-	C(44)	114.5	3.7
C(11)	-	C(22)	-	O(22)	118.9	C(33)	-	C(44)	-	O(44)	115.6	3.3
C(11)	-	C(22)	-	C(2')	117.4	C(33)	-	C(44)	-	C(4')	113.4	4.0
O(22)	-	C(22)	-	C(2')	123.4	O(44)	-	C(44)	-	C(4')	125.0	1.6
C(22)	-	C(2')	-	Cl(2)	119.8	C(44)	-	C(4')	-	Cl(4)	118.0	1.8
C(22)	-	C(2')	-	C(2)	123.6	C(44)	-	C(4')	-	C(4)	122.2	1.5
Cl(2)	-	C(2')	-	C(2)	116.5	Cl(4)	-	C(4')	-	C(4)	119.1	2.6
C(2')	-	C(2)	-	O(2)	123.7	C(4')	-	C(4)	-	O(4)	124.5	0.8
C(2')	-	C(2)	-	C(1)	116.1	C(4')	-	C(4)	-	C(3)	117.7	1.6
O(2)	-	C(2)	-	C(1)	120.1	O(4)	-	C(4)	-	C(3)	117.7	2.4
C	-	O	-	Ce	120.3 (2.8)	C	-	O	-	Ce	121.4 (1.5)	
Cl	-	C	-	C	118.9 (2.1)	Cl	-	C	-	C	118.2 (1.5)	
O	-	C	-	C	120.5 (6.7)	O	-	C	-	C	120.7 (5.2)	
C	-	C	-	C	119.8 (2.7)	C	-	C	-	C	118.9 (3.6)	

C	-	O	-	Ce	120.8 (2.1)
Cl	-	C	-	O	115.5 (1.8)
O	-	C	-	C	120.6 (5.8)
C	-	C	-	C	119.9 (3.1)

Die Bindungslängen in beiden Anionen unterscheiden sich nur sehr wenig. Die größten Unterschiede treten in den 4 C-O Abständen auf. Die Mittelwerte unterscheiden sich allerdings kaum. Größere Unterschiede weisen nur die Ce-O Abstände auf.

Die Mittelwerte der Anionen unterscheiden sich auch kaum von denen, die Anderson für das $C_6Cl_2O_2^{2-}$ im $(NH_4)_2C_6Cl_2O_4$ gefunden hat (vgl. Tab.68 S.152). In beiden Strukturen sind in den Anionen die C-C Abstände gleichermaßen unterschiedlich. Die Unterschiede weisen auf Konjugationseffekte zwischen den Atomen O···C···C'···C···O hin. Es liegen auch hier zwei Trimethinoxonolsysteme mit jeweils 2 kurzen C-C Abständen vor, die über zwei lange C-C Einfachbindungen miteinander verknüpft sind.

Die Chloranilationen sind innerhalb der Genauigkeit der Strukturbestimmung eben. Die Auslenkungen der Atome von einer durch die Anionen parallel gelegten Ebene sind in Tabelle 82 angegeben.

Tabelle 82

Auslenkungen der Atome von einer durch die Chloranilatanionen parallel gelegten und optimierten Ebene (in pm)

Die Ebenengleichungen lauten für :
a) Chloranilat (1)
1.8112x + 11.0941y + 2.7399z = 4.6183
b) Chloranilat (2)
5.7080x + 8.0800y + 6.8705z = 10.3258

Chloranilat (1)		Chloranilat (2)	
Cl(1)	+6.7	Cl(3)	-7.8
Cl(2)	-9.9	Cl(4)	+8.5
O(1)	-6.3	O(3)	+2.2
O(2)	+3.7	O(4)	+0.4
O(11)	-15.8	O(33)	+0.7
O(22)	+14.8	O(44)	+1.4
C(1)	-2.6	C(3)	+0.2
C(1')	+6.2	C(3')	+4.5
C(11)	-2.9	C(33)	-0.7
C(2)	+3.6	C(4)	-0.2
C(2')	+1.3	C(4')	+5.5
C(22)	+1.1	C(44)	+2.3

E.4.3 Die Verknüpfung der Ce-Atome zu einem dreidimensionalen Gerüst mit großen Hohlräumen

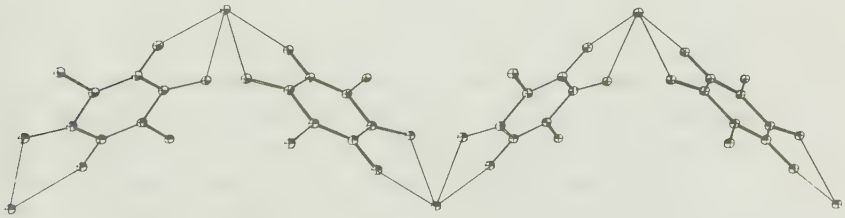
Jedes Chloranilation ist in der vorliegenden Verbindung chelatartig an jeweils zwei Ce-Atome gebunden. Jedes Ce-Atom ist seinerseits über 4 Liganden mit 4 weiteren Ce-Atomen verknüpft. Dies führt zur Ausbildung einer komplizierten , dreidimensionalen Struktur mit großen Hohlräumen. Die Struktur läßt sich am einfachsten verstehen, wenn man sie in Ce-Ligand-Ce-Ligand Ketten unterteilt. Man kann zwischen zwei verschiedenen Ketten unterscheiden:

a) Die eine ist in Abbildung 44 dargestellt. Die Ce-Atome liegen auf einer Geraden. Die Liganden sind mit den C-C Ebenen gegen diese Gerade alternierend gewinkelt (15°).

Abbildung 44
Seitenansicht der schwach gewinkelten Kette

b) die andere Kette ist dagegen stark gewinkelt (Abb.45).

Abbildung 45
Seitenansicht der stark gewinkelten Kette



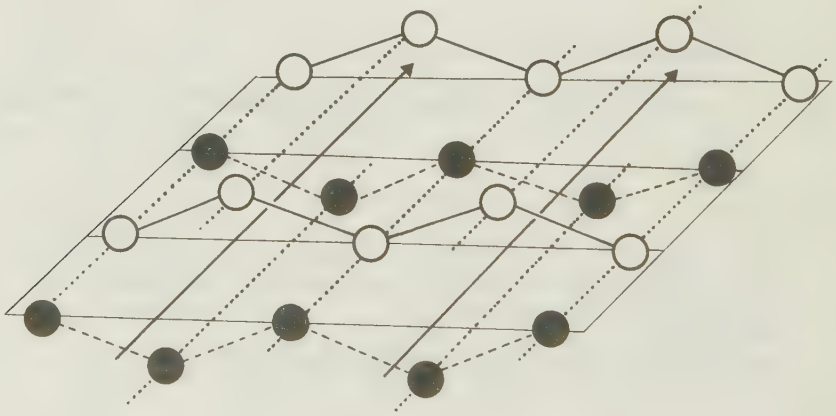
Die Verknüpfung der unterschiedlichen Ketten ist in Abb. 46 dargestellt. Die weniger gewinkelte Kette ist dabei gepunktet, die stark gewinkelte dagegen durchgezogen. Jedes Ce-Atom erhält damit acht Sauerstoffatome in seine Koordinationssphäre, die von vier Chloranilatanionen herrühren. Insgesamt entsteht dadurch eine komplizierte Raumnetzstruktur. Da die stark gewinkelten Ketten in Faltrichtung gegenläufig sind, werden Kanäle ausgebildet, deren Verlauf in Abb. 46 durch ausgezogene Pfeile dargestellt ist.

Abbildung 46

Anordnung der $Ce(C_6Cl_2O_4)_2$-Ketten

(● + ○ = Ce-Atome

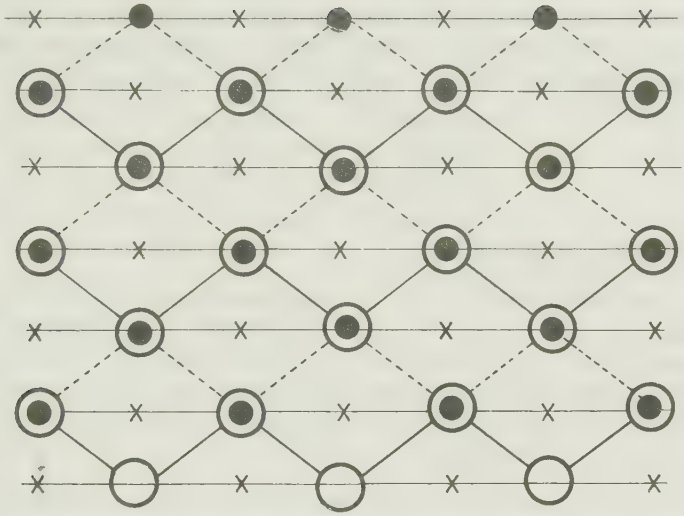
die gepunkteten, die gestrichelten und dick durchgezogenen Linien stellen die $C_6Cl_2O_4^{2-}$ Ionen dar)



In Abb. 47 ist ein Schnitt senkrecht zu dem der Abbildung 46 dargestellt. Hier blickt man direkt in Richtung der Kanäle. Die dick durchgezogenen Linien stellen Ketten dar, die in der Zeichenebene verlaufen, die gestrichelten solche, die dahinter verlaufen. Das Zentrum der Kanäle ist mit einem (x) gekennzeichnet.

Abbildung 47

Blick in die Kanäle



In den Kanälen befinden sich 2/3 der H_2O-Moleküle, die locker über Wasserstoffbrücken miteinander und mit den Gerüstatomen verknüpft sind.

E.4.4 Anordnung der H_2O-Moleküle

Die H_2O-Moleküle im $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ sind unterschiedlich gebunden. 2 H_2O-Moleküle sind direkt dem Ce-Atom zugeordnet ($H_2O(1)$, $H_2O(2)$). Die übrigen vier befinden sich in den vom Gitter gebildeten Kanälen. Untereinander sind sie über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. In Tab. 83 sind die Abstände der Wassermoleküle zueinander und zu den O-Atomen des Gerüsts zusammengefaßt.

Tabelle 83

Abstände der H_2O-Moleküle zueinander und zu den O-Atomen des Gerüsts

$H_2O(1)$	-	O(1)	282.2	$H_2O(2)$	-	$H_2O(4)$	306.0
$H_2O(1)$	-	O(11)	284.2	$H_2O(2)$	-	$H_2O(5)$	286.8
$H_2O(1)$	-	$H_2O(2)$	301.9	$H_2O(3)$	-	O(1)	269.7
$H_2O(1)$	-	$H_2O(4)$	287.5	$H_2O(3)$	-	O(33)	245.1
$H_2O(1)$	-	$H_2O(5)$	306.7	$H_2O(3)$	-	$H_2O(4)$	257.7
$H_2O(1)$	-	$H_2O(6)$	277.7	$H_2O(4)$	-	O(2)	284.6
$H_2O(2)$	-	O(2)	280.8	$H_2O(5)$	-	O(11)	291.7
$H_2O(2)$	-	O(22)	289.4	$H_2O(6)$	-	O(1)	287.9

E.4.5 Vergleich mit dem $NaLa(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Diesselbe Raumnetzstruktur bildet das $NaLa(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (3). Die Gitterkonstanten unterscheiden sich nur wenig von denen der Ce-Verbindung:

a = 1397 pm
b = 1158 pm $\beta = 94.8^{\circ}$
c = 1295 pm

Während der Winkel β um 0.2° kleiner ist, sind die Achsen im Durchschnitt um 10 pm verlängert.

Das Grundgerüst sowie die La-Koordination sind diesselben, die auch in der Ce-Verbindung gefunden werden. Der Hauptunterschied liegt darin, daß das La-Atom die Oxidationsstufe +3 besitzt, so daß das Gerüst eine negative Überschußladung besitzt. Diese wird durch Na^+ Ionen ausgeglichen, die sich mit den H_2O-Molekülen in den Kanälen befinden.

Die Ähnlichkeit beider Strukturen ist so groß, daß Zweifel an der Richtigkeit der chemischen Analysen aufkommen könnten. Es wäre naheliegend, daß auch in der Struktur der Ce-Verbindung das Ce-Atom in der Oxidationsstufe +3 mit dem Ladungsausgleich entweder durch Na^+ oder durch H_3O^+ vorliegt. Damit wäre auch im Einklang, daß $Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{4+} + e$ nur 1.71 V beträgt.

Bei den letzten Differenzfouriersynthesen, die einen R-Wert von R = 0.033 besaß konnte allerdings kein Maximum gefunden werden, das auf ein Na-Atom hinwies. Die Wellung war sehr gering ($1.71 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3). Die Existenz des H_3O^+ scheidet aber damit nicht aus.

Größere Unterschiede ergeben sich damit für die Anordnung in den Kanälen. In der La-Verbindung sprechen die O-H_2O Abstände dafür, daß im wesentlichen H_2O Brückenbindungen zu den O-Atomen des Chloranilations und zu den beiden H_2O-Molekülen des Gerüsts ausgebildet werden. In der Ce-Verbindung dagegen sind auch einige Abstände zwischen H_2O-Molekülen in den Kanälen besonders kurz ($H_2O(3)$-$H_2O(4)$ = 257.7 pm, Tab.83). Man kann daher auch einen $H_9O_4^+$ - Cluster postulieren.

Bei einer genaueren Durchsicht des La-Salzes hat sich gezeigt, daß die postulierten Na-O Abstände z.T. sehr kurz sind. Das Na ist chemisch nicht direkt nachgewiesen worden, sondern nur über Differenz berechnet worden. Als weiteres wichtiges Argument wurde

das Ergebnis der Differenzfouriersynthese gewertet. Dabei muß man allerdings berücksichtigen, daß die Struktur der La-Verbindung in einer zentrosymmetrischen, die der Ce-Verbindung in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe berechnet wurde. Zur Kontrolle wurde daher auch die Struktur der La-Verbindung in der nichtzentrosymmetrischen nachgerechnet. Diese Strukturbestimmung konnte nicht abgeschlossen werden.

E.4.6 Nachweis der unterschiedlichen Wasserbindung durch den thermischen Wasserabbau

Die unterschiedliche Bindung der Wassermoleküle äußert sich auch im thermischen Abbau. Dazu wurde eine Probe mit 24.49 mg im Trockenschrank in Temperaturschritten von 5°C erhitzt, und die Gewichtsabnahme verfolgt. Es wurde immer Gewichtskonstanz abgewartet, die in der Regel nach 24h eintrat. Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 84 und Abbildung 48 dargestellt.

Deutlich sind zwei Stufen erkennbar: Die erste liegt bei 87°C. Sie entspricht mit einer Gewichtsänderung von 12% dem Verlust von 4 H_2O-Molekülen (ber. 10.9%). Es handelt sich hierbei um die in den Kanälen liegenden H_2O-Moleküle ($H_2O(3)$ - $H_2O(6)$). Sie sind naturgemäß weniger fest gebunden als die übrigen 2 Wassermoleküle, die direkt am Ce-Atom koordiniert sind und zum Gerüst gehören. Sie entweichen in einem größeren Temperaturbereich zwischen 141° - 155°C. Der Gesamtgewichtsverlust beträgt bei 155°C 16.3% (ber.: 16.3%). Ab 168°C fällt das Gewicht der Probe weiter; sie zersetzt sich. Der Abbau wurde bis 210°C verfolgt, die Probe hatte bei dieser Temperatur 28.4% ihres Ausgangsgewichts verloren.

In Abbildung 48 ist die Abbaukurve des $NaLa(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ mit dem $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ wiedergegeben. Man sieht zwischen beiden Abbaukurven bis 160°C eine gute Übereinstimmung. Man findet diesselben Stufen und ähnliche Gewichtsverluste. Ab 160° wird das Ce-Salz schneller abgebaut als die La-Verbindung.

Nach der Abgabe der ersten 4 Wassermoleküle wurde eine Pulveraufnahme der entwässerten Probe und der wieder bewässerten Probe aufgenommen. Die Pulveraufnahmen stimmen überein und zeigen keinerlei Veränderungen gegenüber der unbehandelten, nicht entwässerten Ursprungssubstanz. Das Gerüst ist demnach stabil, es verträgt den Ausbau und Einbau des in den Kanälen gebundenen Wassers sehr gut. Inwieweit andere polare Moleküle eingebaut werden können, wurde in diesem Zusammenhang nicht untersucht.

Beim Entfernen der restlichen 2 Wassermoleküle bricht die Struktur zusammen, man erhält ein völlig neues Röntgendiagramm.

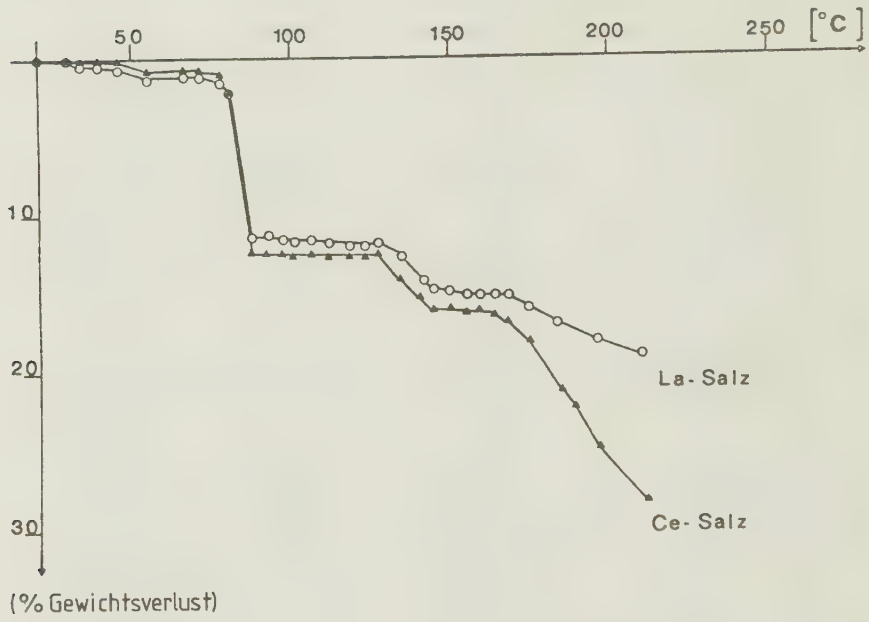
Tabelle 84

Thermischer Abbau von $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Temperatur (in Grad)	Gewicht der Probe (in mg)	Gewichts-verlust (mg)	Gewichts-verlust (%)
21	29.46		
30	29.41	0.05	0.2
34	29.44	0.02	0.1
40	29.41	0.05	0.2
46	29.41	0.05	0.2
55	29.18	0.28	1.0
67	29.25	0.21	0.7
72	29.21	0.25	0.8
78	29.14	0.32	1.1
81	28.80	0.66	2.2
87	25.81	3.65	12.4
92	25.83	3 57	12.3
97	25.82	3.64	12.4
100	25.70	3.76	12.8
107	25.84	3.62	12.3
112	25.69	3.77	12.8
124	25.81	3.65	12.4
128	25.86	3.60	12.2
135	25.30	4.16	14.1
141	24.94	4.52	15.3
144	24.66	4.80	16.3
150	24.77	4.69	15.9
155	24.65	4.81	16.3
159	24.76	4.70	16.0
164	24.67	4.79	18.0
168	24.37	5.09	18.3
175	24.12	5.34	18.1
183	23.19	6.27	21.3
188	22.85	6.90	22.4
196	22.30	7.16	25.0
210	21.08	8.38	28.4

Abbildung 48

Thermischer Wasserabbau der $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$
(Zum Vergleich wurde der thermische Abbau des $NaLa(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ miteingezeichnet)



F. Anhang

F.1 Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen

F.1.1 Bestimmung der Symmetrien und der Achsen der Elementarzelle

Die Symmetrien und Achsen der Elementarzelle der verschiedenen Verbindungen wurden über Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen bestimmt. Dazu wurden die für diese Untersuchungen vorgesehenen Einkristalle wegen eines möglichen Wasserverlustes mit einem sehr dünn ausgezogenen Glasstab in ein Lindemann-Markröhrchen gerammt und mit Klebstoff (Uhu-Plus) verschlossen. Dieses wurde sodann auf einen Goniometerkopf montiert, mit dessen Hilfe der Kristall in jede gewünschte Orientierung justiert werden konnte. Die Justierung erfolgte optisch, d.h. eine ausgezeichnete Kristallachse stand danach in Richtung der Goniometerkopfdrehachse. Von einem derart justierten Kristall wurde zunächst eine Drehkristallaufnahme angefertigt:

Bei dieser Aufnahmetechnik erhält man Reflexe, die auf einer kleinen Zahl von Schichtlinien konzentriert sind. Diese Linien liegen parallel zur Mittellinie, dem Äquator. Aus dem Abstand der Schichtlinien zum Äquator kann man eine Gitterperiode ermitteln, die senkrecht zur Einfallsrichtung des Röntgenstrahls orientiert war. Es gilt:

$$t = m\lambda / \sin(\arctan y/r_K)$$

m = Ordnung der Schichtlinie

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (in Å)

y = Schichtlinienabstand zum Äquator (in mm)

r_K = Kammerradius ($90/\pi$ mm)

Dreht man um eine reale Kristallachse,so ist die erhaltene Gitterperiode identisch mit einer Kristallachse.

Die beiden anderen Achsen erhält man aus Weissenbergaufnahmen. Hier werden die ϑ-Werte der Achsreflexe verwendet. Es gilt die Braggsche Beziehung:

$n\lambda = 2d \sin\vartheta$

n = Ordnung des betrachteten Reflexes
λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung
d = Identitätsperiode in Achsrichtung
ϑ = Glanzwinkel des betrachteten Reflexes

Aus d erhält man die Länge der reziproken Achse d^*. d^* ist nur im orthogonalen Fall parallel zu den realen Achsen. Für den monoklinen Fall ($ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ und $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$) gilt:

$$a = \frac{1}{d^*} = \frac{1}{a^* \sin\beta}$$

$$c \quad \frac{1}{d^*} = \frac{1}{c^* \sin\beta}$$

und

$$b = \frac{1}{b^*}$$

Im trigonalen Fall ($Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24H_2O$ und $Na_2[Cd_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24H_2O$) gilt:

$$a = b = \frac{1}{a^* \cos 30^\circ}$$

Zur Ermittlung des monoklinen Winkels wurden Precessionaufnahmen durchgeführt: Man erhält hier das unverzerrte reziproke Gitter und kann auf einer Aufnahme des h0l Äquators durch Ausmessen des Winkels zwischen a^* und c^* β^* direkt bestimmen. Zwischen β^* und β gilt die Beziehung: $\beta^* = 180 - \beta$.

Ebenfalls lassen sich aus den Precessionaufnahmen die Achsen des Kristallsystems gewinnen:

$$d = \frac{\lambda m}{y}$$

d = Netzebenenabstand
m = Abstand Kristall - Film (in der verwendeten Apparatur 60 mm)
y = Reflexabstand (in mm)
λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

F.1.2 Formeleinheiten pro Elementarzelle

Aus der experimentellen Dichte ϱ_{ex}, dem Volumen der Elementarzelle (V_{EZ}), sowie dem Molekulargewicht (MG) läßt sich z (Formeleinheiten pro Elementarzelle) bestimmen:

$$z = \frac{\varrho_{ex} \cdot V_{EZ} \cdot N_L}{MG}$$

N_L = Loschmidtsche Zahl

Die röntgenographische Dichte ergibt sich zu:

$$\varrho_{rö} = \frac{MG \cdot z}{N_L \cdot V_{EZ}}$$

F.1.3 Bestimmung der relativen Intensitäten

Die relativen Intensitäten wurden nach der 5 Punktmethode (ω-2ϑ scan) auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens bestimmt. Es wird hier zweimal die integrale Bruttointensität (linke und rechte Seite des Reflexes), zweimal die integrale Untergrundsintensität, und einmal die Gesamtintensität eines Reflexes ermittelt. Nach 15 Reflexen wird ein Referenzreflex abgetastet, dessen Intensität keine signifikanten Schwankungen aufweisen darf. Reflexe, deren Quotient

$$I_{UP} = \frac{I_U}{I_P + 1}$$

I_U = integrale Untergrundintensität

I_P = integrale Bruttointensität

größer 0.9 waren, wurden zur Strukturbestimmung nicht herangezogen. Alle gemessenen Intensitäten sind relative Intensitäten, die über einen Skalierungsfaktor K^2 an die absoluten Intensitäten angeglichen werden müssen.

F.1.4 Absorptionskorrektur

Bei der Durchquerung eines Kristalls werden die Röntgenstrahlen entlang ihres Weges zum Teil von den Atomen absorbiert. Sie verlieren somit an Intensität. Die Intensitätsabnahme beträgt:

$I = I_o \, e^{-\mu t}$

μ = linearer Schwächungskoeffizient (cm^{-1})

t = Weglänge des Röntgenstrahls im Kristall

μ läßt sich aus den individuellen Massenschwächungskoeffizienten μ/ϱ der beteiligten Atome A, B,.... und der Dichte ϱ_{Verb} ermitteln:

$$\mu_{Verb} = \varrho_{Verb} \cdot (x_A \cdot (\mu/\varrho)_A + x_B \cdot (\mu/\varrho)_B + ...)$$

x_A = Gewichtsanteil des Atoms A an der Verbindung

μ/ϱ, die individuellen Massenschwächungskoeffizienten sind in den Int. Tabl. Vol.III (17) tabelliert .

Bei der numerischen Absorptionskorrektur wird die Kristallgestalt an einem Mikroskop und an einem optischen Zweikreisgoniometer genau vermessen, und die effektiv durchstrahlte Weglänge für jeden Reflex mit Hilfe eines Rechenprogramms (AEDABSC, Shelx76 (58))ermittelt. Dabei wird der Kristall in einzelne kleine Volumensegmente eingeteilt, und die Weglänge des einfallenden und abgebeugten Strahles bestimmt. Daraus wird die Schwächung des Strahles errechnet, und durch Integration über alle Volumenelemente die Gesamtintensität des Reflexes ermittelt.

Eine Absorptionskorrektur wurde beim $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$, beim $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ und beim $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3] \cdot 24H_2O$ durchgeführt.

F.1.5 Lorentzfaktor

Der Lorentzfaktor berücksichtigt den Umstand, daß beim Drehen von Kristallen während der Aufnahmen Netzebenen verschieden lange Verweilzeiten in Reflexionstellung haben. Er ist von der Geometrie der Anordnung abhängig und beträgt bei der Eulerwiegengeometrie nach der das AED der Fa. Siemens arbeitet:

$$L = 1/\sin 2\vartheta$$

F.1.6 Polarisationsfaktor

Röntgenstrahlen, die an den Netzebenen eines Kristalls reflektiert werden, sind partiell polarisiert. Dadurch wird der abgebeugte Röntgenstrahl geschwächt, wobei der Grad der Schwächung

vom Beugungswinkel abhängig ist:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$$

F.1.7 Die relativen Intensitäten

Aus allen oben genannten Korrekturen erhält man den Zusammenhang zwischen den gemessenen relativen Intensitäten und der Strukturamplitude F:

$$I_{hkl} = K^2 F_c^2 \cdot L \cdot P \cdot A$$

F_c = berechneter Strukturfaktor

Den beobachteten Strukturfaktor F_o erhält man aus:

$$F_o = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{L \cdot P \cdot A}}$$

F.1.8 Datenreduktion

Für die Strukturbestimmung wurde über alle symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelt. Die Standardabweichung errechnet sich zu:

$$\sigma_F = \frac{\sigma_I}{2F \cdot L \cdot P \cdot T}$$

T = Transmissionsfaktor

Nach dem Rechenprogramm Shelx76 (58) erhält man hierbei einen internen R-Wert, der die Abweichungen zwischen symmetriegleichen Reflexen berechnet. Er ist definiert:

$$R = \frac{\Sigma(N \Sigma(W(F_{mittel} - F)/2))}{\Sigma(N - 1) \Sigma(W \cdot F^2)}$$

Bei allen vermessenen Verbindungen betrug dieser "interne R-Wert" $0.02 \leq R \leq 0.06$.

F.2 Strukturbestimmung

F.2.1 Pattersonsynthese

Die Lageparameter der Metallatome wurden bei allen Verbindungen unter Ausnutzung der Punktlageinformationen der Raumgruppen aus Pattersonsynthesen ermittelt. Eine Pattersonsynthese ist eine Fourierreihe unter Verwendung der experimentell zugänglichen

F^2_{hkl} als Fourierkoeffizienten:

$$P_{xyz} = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F^2_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}$$

u,v,w = Koordinaten des Pattersonraumes
h,k,l = Millersche Indizes

Die Pattersonsynthese ist eine Darstellung aller zwischenatomarer Abstandsvektoren. Bei N Atomen gehen von jedem Atom (N - 1) Vektoren aus und man erhält N(N-1) Maxima. Hinzu kommt noch das triviale Maximum bei (0,0,0). Die (N(N-1)+1) Maxima kann man sich in Form einer Matrix veranschaulichen. Nennt man die einzelnen Atome A, B, C, D,...N, dann sind folgende inneratomare Vektoren möglich:

AA	AB	AC	AD	.....AN
BA	BB	BC	BD	.....BN
CA	CB	CC	CD	.....CN
DA	DB	DC	DD	.....DN
.....				
.....				
NA	NB	NC	ND	.....NN

In der ersten Zeile dieser Matrix stehen demnach alle Verbindungsvektoren, die vom Atom A ausgehen. Dies entspricht einer Darstellung des Moleküls vom Atom A aus. Entsprechendes gilt von den anderen Zeilen der Matrix. Die an der Hauptdiagonalen gespiegelten Elemente AB und BA usw. sind durch den zentrosymmetrischen Charakter des Pattersonraumes miteinander verknüpft. Die Diagonalglieder entarten zu einem Punkt und fallen im Ursprung zusammen:

$$V_{000} = \sum_n z_n^2$$

n = Zahl der Atome
z_n = Zahl der Elektronen des n-ten Atoms

Die analytische Darstellung eines Vektors, der zwei Atome miteinander verbindet, erhält man aus der Differenz der Atomkoordinaten, die üblicherweise in Bruchteilen der kristallographischen Achsen definiert sind. Der Vektor zwischen den Punkten x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 im Kristallraum erhält im Patterson-

raum die Koordinaten:

$$x_1 - x_2 = u$$
$$y_1 - y_2 = v$$
$$z_1 - z_2 = w$$

Durch Kombination der durch die Raumgruppensymmetrie vorgegebenen Punktlagen erhält man die Koordinaten der Pattersonmaxima als Funktion der Atomkoordinaten.

Vom Kristallraum kommt man in den Pattersonraum, wenn man wie folgt vorgeht:

1. Man fügt zu der gefundenen Raumgruppe ein Symmetriezentrum (falls nicht bereits vorhanden) zu (Zentrosymmetrie des Pattersonraumes).
2. Die Zusatzsymmetrieelemente werden unter Weglassung der Translationsvektoren durch die entsprechenden Symmetrieelemente ersetzt.
3. Der Bravaistyp wird beibehalten

Auf diese Weise erhält man aus den 230 Raumgruppen des Kristallraums insgesamt 21 Raumgruppen des Pattersonraumes. Man kann sie leicht ableiten, indem man für die einzelnen Kristallsysteme die verschiedenen Bravaisgitter berücksichtigt.

Die stärksten Pattersonmaxima lassen sich nun Schweratomen (z.B. Metallatome) zuordnen, da das Gewicht eines Pattersonpeaks proportional dem Produkt der Ordnungszahlen z_i und z_j der betreffenden Atome, die an den Enden eines Abstandsvektors sitzen, ist. Die starken Peaks kommen so von den Vektoren schweres Atom - schweres Atom, die mittelstarken von den Vektoren schweres Atom - leichtes Atom, und die schwachen Peaks von den Vektoren leichtes Atom - leichtes Atom.

Mit den so über die Pattersonsynthese ermittelten Positionsparameter kann man eine Fouriersynthese rechnen:

F.2.2 Fouriersynthese

Mit Fouriersynthesen läßt sich die Elektronendichte ϱ_{xyz} am Punkt x,y,z der Elementarzelle berechnen, wenn der Betrag F und die Phasenwinkel der Strukturfaktoren F_{hkl} bekannt sind:

$$\varrho_{x,y,z} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi (hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})$$

$$= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \, e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

Der Strukturfaktor ist gegeben durch

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\alpha_{hkl}} = |F_{hkl}| \cdot e^{2\pi i \alpha'_{hkl}} ;$$

$$= \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i (hX_j + kY_j + lZ_j)}$$

Während das Quadrat der Streuamplitude den gemessenen Intensitäten proportional ist, läßt sich der Phasenwinkel α und somit der Strukturfaktor F nur bei Kenntnis der Atomparameter berechnen. Dieses Phasenproblem kann durch die Schweratommethode gelöst werden: Mit der Lage der Schweratome wird eine Fouriersynthese gerechnet. Eine solche Fouriersynthese liefert trotz der unvollkommen phasierten $|F_{hkl}|$ bereits eine annähernd richtige Elektronenverteilung, wenn der Prozentsatz der Phasen, die durch den Betrag der schweren Atome bestimmt werden, sehr groß ist.

F.2.3 Differenzfouriersynthesen

Differenzfouriersynthesen sind Fouriersynthesen mit $F_{hkl(exp)} - F_{hkl(theor)}$ als Koeffizienten. Sie sind in einem fortgeschrittenen Stadium der Strukturbestimmung von Vorteil, wenn es sich darum handelt gewisse Einzelheiten der Elektronendichteverteilung wie z.B. die leichten Wasserstoffatome oder anisotrope Schwingungen von Atomen zu erkennen.

F.2.4 Die Verfeinerung der Lageparameter und der Temperaturfaktoren

Die Verfeinerung der Lageparameter geschieht durch Anpassung der berechneten F-Werte an die beobachteten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Programmsystem Shelx76 (58)). Danach werden die isotropen Temperaturfaktoren für die einzelnen Atome abgeschätzt und ebenfalls verfeinert. Der isotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch:

$$\gamma_{iso} = e^{-B \sin^2\vartheta/\lambda^2}$$

$$U_{iso} = \sqrt{B/8\pi^2}$$

$$\gamma_{iso} = e^{-(8\pi^2 U \sin^2\vartheta/\lambda^2)}$$

Die so gewonnen Temperaturfaktoren werden in Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren umgewandelt. Diese sind gegeben durch:

$$\gamma_{anis} = \exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*))$$

F.2.5 R - Faktoren

Als Maß für die Güte einer Strukturbestimmung dient die Übereinstimmung der F_{beob} (F_o) mit den F_{ber} (F_c), die über folgende Richtigkeitsquotiente bestimmt werden:

$$R = \frac{\Sigma|F_o| - |F_c|}{\Sigma|F_o|}$$

$$R_W = \frac{\Sigma(\sqrt{w}[|F_o| - |F_c|])}{\Sigma(\sqrt{w}\,|F_o|)}$$

$$R_G = \sqrt{\frac{\Sigma(w[|F_o| - |F_c|]^2)}{\Sigma(w\,|F_o|^2)}}$$

wobei $w = \frac{1}{\sigma^2_{F_o}}$

F.3 Pulverdiagramme der in dieser Arbeit strukturell aufgeklärten Verbindungen

Alle Proben wurden bei Raumtemperatur an einem Philips Noreclo Diffraktometer (CuK_α -Strahlung (λ = 154.18pm), 30kV, 18mA) vermessen. In den Tabellen 85 - 89 sind die erhaltenen Daten zusammengefaßt.

Tabelle 85

Pulverdiagramm für $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$

Kristallsystem : kubisch Gitterkonstanten : a: 1626 pm		
d(pm)	I/I_o	hkl
813	520	200
574	1000	220
469	233	222
406	929	400
332	44	422
288	161	440
271	124	600
257	108	620
253	215	610
245	240	622
232	141	632
203	103	800
186	123	662
181	186	840
165	153	844

Tabelle 86

Pulverdiagramm für $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Kristallsystem	:	monoklin
Gitterkonstanten	:	a = 901.2 pm
		b = 1333.6 pm β = 99.33°
		c = 674.6 pm

d(pm)	I/I_o	hkl
740	565	110
667	295	020
531	1000	$11\bar{1}$
466	542	111
445	260	200
369	89	220
352	511	$13\bar{1}$
332	713	040
266	156	240
247	69	202
242	389	$33\bar{1}$
218	180	$24\bar{2}$
200	161	$13\bar{3}$
196	103	$35\bar{1}$
188	103	133
178	103	171
177	107	$51\bar{1}$

Tabelle 87

Pulverdiagramm für $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Kristallsystem	:	kubisch
Gitterkonstanten	:	a = 696.9 pm
		b = 2565.5 pm β = 114.15°
		c = 846.4 pm

d(pm)	I/I_o	hkl
1283	350	020
641	250	040
493	455	041
427	221	060
386	205	002
372	318	$\bar{1}32$
351	257	032
330	116	042
308	471	$\bar{2}22$
288	1000	$\bar{2}51$
274	118	$\bar{1}72$
254	557	$\bar{2}62$
240	300	241

Tabelle 88

Pulverdiagramm für $Na_2[Mn_2(C_6H_2O_4)_3]\cdot 24H_2O$

Kristallsystem : trigonal Gitterkonstanten : a = 1415.0 pm c = 656.0 pm		
d(pm)	I/I_o	hkl
1225	438	100
707	1000	110
674	680	001
578	310	101
378	508	211
353	297	220
311	453	221
302	264	311
277	135	401
267	107	$21\bar{2}$
247	196	411
207	258	412
191	265	332

Tabelle 89

Pulverdiagramm für $Ce(C_6Cl_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Kristallsystem : monoklin Gitterkonstanten : a = 1388.7 pm b = 1145.5 pm $\beta = 95^\circ$ c = 1279.3 pm		
d(pm)	I/I_o	hkl
882	248	110
745	1000	$11\bar{1}$
707	329	111
692	595	200
572	634	020
490	207	$20\bar{2}$
449	204	202
441	131	220
426	376	022
415	530	$31\bar{1}$
396	185	311
391	219	$11\bar{3}$
355	376	$13\bar{1}$
353	458	222
351	178	131
315	114	132
314	116	$31\bar{3}$
297	292	223
280	160	204
261	120	042
258	146	511
251	170	224
249	153	$11\bar{5}$
248	143	$33\bar{3}$
227	189	$31\bar{5}$
223	170	$53\bar{1}$
211	139	$13\bar{5}$
207	120	135

Tabelle 90

Liste der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien

Reagenz	Reinheitsgrad	Bezugsfirma	Reagenz	Reinheitsgrad	Bezugsfirma
$C_4H_2O_4$	93%	Chem.Werke Hüls	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	---	Baker Analyzed Reagent
$C_6H_2O_4$	p.a.	Serva Heidelberg	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	p.a.	Merck
$C_6H_2Cl_2O_4$	p.a.	Merck	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	p.a.	Merck
Ascorbinsäure	p.a.	Merck	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	p.a.	Merck
CH_3COOH	p.a.	Merck	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	p.a.	Merck
Cyclohexan	p.a.	Merck	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	p.a.	Merck
CH_2Cl_2	p.a.	Merck	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	p.a.	Merck
$CHCl_3$	p.a.	Merck	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	p.a.	Merck
CCl_4	p.a.	Merck	KBr	p.a.	Merck
$ClCH_2CH_2Cl$	---	BASF	$(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	p.a.	Merck
$ClCH_2CHClCH_3$	---	BASF	Xe		Linde
CH_3NO_2	97%	Roth	N_2		Linde
CH_3CN	p.a.	Merck	CO_2		Linde
CH_3OH	p.a.	Merck	SO_2		Linde
C_2H_5OH	p.a.	Merck			
$HOCH_2CH_2OH$	p.a.	Merck			
$(CH_3)_2CHOH$	p.a.	Merck			
$(CH_3)_3COH$	99%	Roth			
$HO(CH_2)_4OH$	rein	BASF			
Dioxan	p.a.	Merck			
Tetrahydrofuran	p.a.	Merck			
Benzol	p.a.	Merck			
$CHBr_3$	puriss.	Merck			
Pivalonitril	purum	Fuchs AG			

F.5 Tabellen mit beobachteten und berechneten Strukturfaktoren

Die Tabellen mit den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind in dem Umlaufexemplar, das beim

Dekanat
der Fakultät für
Chemie und Pharmazie
der Universität München
Geschwister-Scholl Platz 1

eingesehen werden kann, zusammengestellt.

F.6 Literaturverzeichnis

1. M.Habenschuss, B.C.Gerstein, J.Chem.Phys. 61(3), 854 (1974).
2. Chemiker Kalender (2. Auflage), Springer Verlag, Berlin (1974).
3. I.Baumgartner, Diplomarbeit, München (1978).
4. R.L.Frank, G.R.Clark, J.N.Coker, J.Amer.Chem.Soc. 72, 1828 (1950).
5. H.K.Henisch, Crystal Growth in Gel, The Pennsilvania State University Press, University Park, Pennsilvania (1970).
6. L.M.Schwartz, L.O.Howard, J.Phys.Chem. 75, 1798 (1971).
7. R.West, H.Y.Niu, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2589 (1963).
8. J.A.C.van Ooijen, J.Reedijk, A.L.Spek, Inorg.Chem. 18, 1184 (1979).
9. R.Tsuchiya, A.Uehara, M.Sakui, R.Kyuno, Chem.Lett. 1974, 1511.
10. W.Beck, F.Goetzfried, M.W.Chen, Chem.Ber. 111, 3719 (1978).
11. F.Götzfried, W.Beck, A.Lerf, A.Sebald, Angew.Chem. 91, 499 (1979).
12. D.Semmingsen, Acta Chem.Scand. 27, 3961 (1973).
13. W.M.McIntyre, M.S.Werkema, J.Chem. Phys. 40, 3563 (1964).
14. M.Ito, R.West, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2580 (1963).
15. B.C.Gerstein, M.Habenschuss, J.Appl.Phys. 43, 5155 (1972).
16. K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic Compounds Wiley & Sons Inc. New York, London (1963).
17. International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press Birmingham, England;
    Vol. I (1969);
    Vol. II (1967);
    Vol. III (1968).
18. L.Pauling, J.Amer.Chem.Soc. 51, 1010 (1929).
19. a) I.D.Brown, Acta Cryst. A32, 24 (1976).
    b) I.D.Brown, K.K.Wu, Acta Cryst. B32, 1957 (1976).

20. a) I.L.Karle, K.Britts, S.Brenner, Acta Cryst. 17, 1507 (1964).
b) C.H.Wang, R.E.Marsh, V.Shoemaker, Acta Cryst. 17, 131 (1964).
c) J.Trotter, F.H.Allen, J.Chem.Soc. B (1970), 916.
d) R.Mattes, S.Schroebler, Chem.Ber. 105, 3761 (1972).

21. a) C.M.Grammaccisli, Acta Cryst. 21, 600 (1966).
b) D.V.c.Helm, A.F.Nicholas, C.G.Fischer, Acta Cryst. B26, 990 (1975).

22. a) G.Adiwidjaja, H.Küppers, Acta Cryst. B32, 1571 (1976).
b) T.C.Downi, W.Harrison, E.S.Raper, Acta Cryst. B27, 706 (1970).
c) S.Baggio, N.Becka, Acta Cryst. B25,11150 (1969).

23. D.Tranqui, P.Burlet, A.Filhol, M.Thomas, Acta Cryst. B33, 1357 (1977).

24. T.Lis, B.Jezowska-Trzebiatiwska, Acta Cryst. B33, 2112 (1977).

25. W.Schlenk jr., Chem.i.u.Z. 3. 121 (1969).

26. M.Kämper, M.Wagner, A.Weiß, Angew. Chem. 91, 517 (1979).

27. M.Kämper, A.Weiß, persönliche Mitteilung.

28. J.G.Grasseli, Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, CRC Press, Cleveland, Ohio 44128 (1973).

29. A.Cornu, R.Massot, Index de Spectres de Masse, Heyden & Son Limited, Norwich (1966).

30. G.R.Clark, R.L.Frank, J.N.Coker, J.Amer.Chem.Soc. 72, 1828 (1950).

31. L.Pokras, M.Kilpatrick, Anal.Chem. 25, 1271 (1953).

32. R.S.Bottei, J.T.Fangman, J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1259 (1966).

33. B.D.Jain, S.P.Singhal, Talanta 4, 178 (1960).

34. H.Kobayashi, T.Haseda, E.Kanda, J.Phys.Soc.Jap. 18(3), 349 (1963).

35. H.D.Coble, H.F.Holtzclaw jr., J.Inorg.Nucl.Chem. 36, 1049 (1974).

36. C.G.Pierpont, L.C.Francesconi, D.N.Hendrickson, Inorg.Chem. 16, 2367 (1977).

37. G.Schwarzenbach, H.Suter, Helv.Chim.Acta, 24, 617 (1941).

38. D.Semmingsen, Acta Chem.Scand. B31, 11 (1977).

39. S.Kulpe, J.Prakt.Chem. 316, 353 (1974).

40. H.P.Klug, Acta Cryst. 19, 983 (1965).

41. E.K.Andersen, Acta Cryst. 22, 196 (1967).

42. E.K.Andersen, Acta Cryst. 22 201 (1967).

43. A.F.Wells,Structural Inorganic Chemistry , Clarendon Press Oxford (1975).

44. G.Ferraris, G.Chiari, Acta Cryst. B26, 1574 (1970).

45. F.A.Cotton, G.Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie Weinheim (1974).

46. A.Beauchamp, R.Benoit, Bull.Soc.Chim.Franc. 2, 672 (1967).

47. E.K.Andersen, Acta Cryst. 22, 188 (1967).

48. E.K.Andersen, Acta Cryst. 22, 191 (1967).

49. D.B.Shinn, H.A.Eick, Inorg.Chem. 7, 1340 (1968).

50. A.R.Karaghouli, J.S.Wood, Chem.Commun. (1970) 135.

51.

52. A.R.Karaghouli, J.S.Wood, Inorg.Chem. 11, 2293 (1972).

53. W.J.Rohrbough, R.A.Jacobson, Inorg.Chem. 13, 2535 (1974).

54. R.Wang, R.Bodnar, H.Steinfink, Inorg.Chem. 5, 1468 (1966).

55. J.L.Hoard, E.Willstadter, J.V.Silverton, J.Amer.Chem.Soc. 87, 1611 (1965).

56. C.C.Fuller, D.K.Molzahn, R.A.Jacobson, Inorg.Chem. 17, 2138 (1878)

57. R.B.King, J.Amer.Chem.Soc. 92, 6460, (1970).

58. G.M.Sheldrick, Crystallographic Programs, University Chemical Laboratory, Cambridge, Version (1976).

Lebenslauf

Eugen Riegler, geb. am 15. 11. 1948

Geburtsort:	Pichl/Obb.
Eltern :	Ferdinand Riegler, Oberzugführer
	Hanna Riegler, geb. Taubert

Ausbildung:

1955 - 1960	Volksschule Hüfingen
1960 - 1968	Kolleg St. Sebastian, Stegen bei Freiburg
Juni 1968	Reifeprüfung
Oktober 1968 -	Studium der Chemie an der
Oktober 1971	Universität Tübingen
Oktober 1971	Diplomchemiker - Vorprüfung
November 1971 -	Studium der Chemie an der
Februar 1975	Universität München
Februar 1975	Diplomchemiker - Hauptprüfung
Mai 1975 -	Diplomarbeit am Anorganisch - chemischen
November 1975	Institut der Universität München bei
	Herrn Prof. Dr. A.Weiß
ab November 1975	Doktorarbeit bei Prof. Dr. A.Weiß